V. VÂNTU

TEHNOLOGIE PETROCHIMICĂ

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI
INSTITUTUL DE PETROL, GAZE ȘI GEOLOGIE

Prof. Dr. VALERIU VÂNTU

TEHNOLOGIE PETROCHIMICĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1964

INTRODUCERE

Obiectul cursului intitulat „Tehnologie petrochimică", predat studenților de la Institutul de petrol, gaze și geologie, constituie o parte din tehnologia chimică organică. Cursul cuprinde: *studiul procedeelor industriale de transformare a hidrocarburilor în produse de consum.* În general, în studiul unei tehnologii trebuie luate însă în considerație și alte aspecte, teoretice, tehnologice și economice.

O sistematizare a acestor probleme, cît și o delimitare mai precisă a acelora care vor face obiectul acestui curs se va face mai departe.

Așa cum a arătat marele chimist materialist D. I. Mendeleev, *studiul științific al materiei înconjurătoare* are două scopuri principale și finale : *prevederea fenomenelor și utilizarea cunoștințelor acumulate.*

Engels și apoi V. I. Lenin[1] au arătat că tendința omului de a deveni liber față de fenomenele naturii impune acestuia *cunoașterea legilor naturii*, iar această cunoaștere îi oferă posibilitatea de *a utiliza în mod conștient și deliberat procesele spontane naturale, în scopul satisfacerii cerințelor practice umane.*

Practica este nu numai criteriul adevărului, dar și scopul ultim al cunoașterii, și anume : dirijarea proceselor naturale. Caracterizînd calea generală a cunoașterii adevărului, V. I. Lenin scria : „De la contemplarea vie la gîndirea abstractă și de la aceasta la practică, aceasta este calea dialectică a cunoașterii adevărului, a cunoașterii realității obiective."[2]

Domeniul industriei chimice organice este foarte variat și nu a fost încă precis delimitat.

În general, industriile chimice organice sînt clasificate în industrii extractive (de exemplu : extracția zahărului din sfeclă, extracția tananților naturali, separarea hidrocarburilor pure din țițeiuri etc.) și industrii de sinteză (de exemplu materii colorante, materiale plastice, fibre etc.), fără însă ca toate industriile de sinteză să fie industrii chimice organice.

Astfel, industriile în care fabricația constă *în cea mai mare parte* în operații de transformare mecanică sau în operații de prelucrare prin mijloace fizice, nu sînt considerate întotdeauna ca industrii chimice organice (de exemplu : industria celulozei, industria de prelucrare a cauciucului, industria alimentară).

---

[1] V. I. Lenin, *Materialism și empiriocriticism*, Opere, vol. 14, E.S.P.L.A., 1954.
[2] V. I. Lenin, *Caiete filozofice*, E.S.P.L.P. (1956), p. 146.

INTRODUCERE

Obiectul cursului intitulat „Tehnologie petrochimică", predat studenților de la Institutul de petrol, gaze și geologie, constituie o parte din tehnologia chimică organică. Cursul cuprinde: *studiul procedeelor industriale de transformare a hidrocarburilor în produse de consum.* În general, în studiul unei tehnologii trebuie luate însă în considerație și alte aspecte, teoretice, tehnologice și economice.

O sistematizare a acestor probleme, cît și o delimitare mai precisă a acelora care vor face obiectul acestui curs se va face mai departe.

Așa cum a arătat marele chimist materialist D. I. Mendeleev, *studiul științific al materiei înconjurătoare* are două scopuri principale și finale: *prevederea fenomenelor și utilizarea cunoștințelor acumulate.*

Engels și apoi V. I. Lenin[1] au arătat că tendința omului de a deveni liber față de fenomenele naturii impune acestuia *cunoașterea legilor naturii*, iar această cunoaștere îi oferă posibilitatea de *a utiliza în mod conștient și deliberat procesele spontane naturale, în scopul satisfacerii cerințelor practice umane.*

Practica este nu numai criteriul adevărului, dar și scopul ultim al cunoașterii, și anume: dirijarea proceselor naturale. Caracterizînd calea generală a cunoașterii adevărului, V. I. Lenin scria: „De la contemplarea vie la gîndirea abstractă și de la aceasta la practică, aceasta este calea dialectică a cunoașterii adevărului, a cunoașterii realității obiective."[2]

Domeniul industriei chimice organice este foarte variat și nu a fost încă precis delimitat.

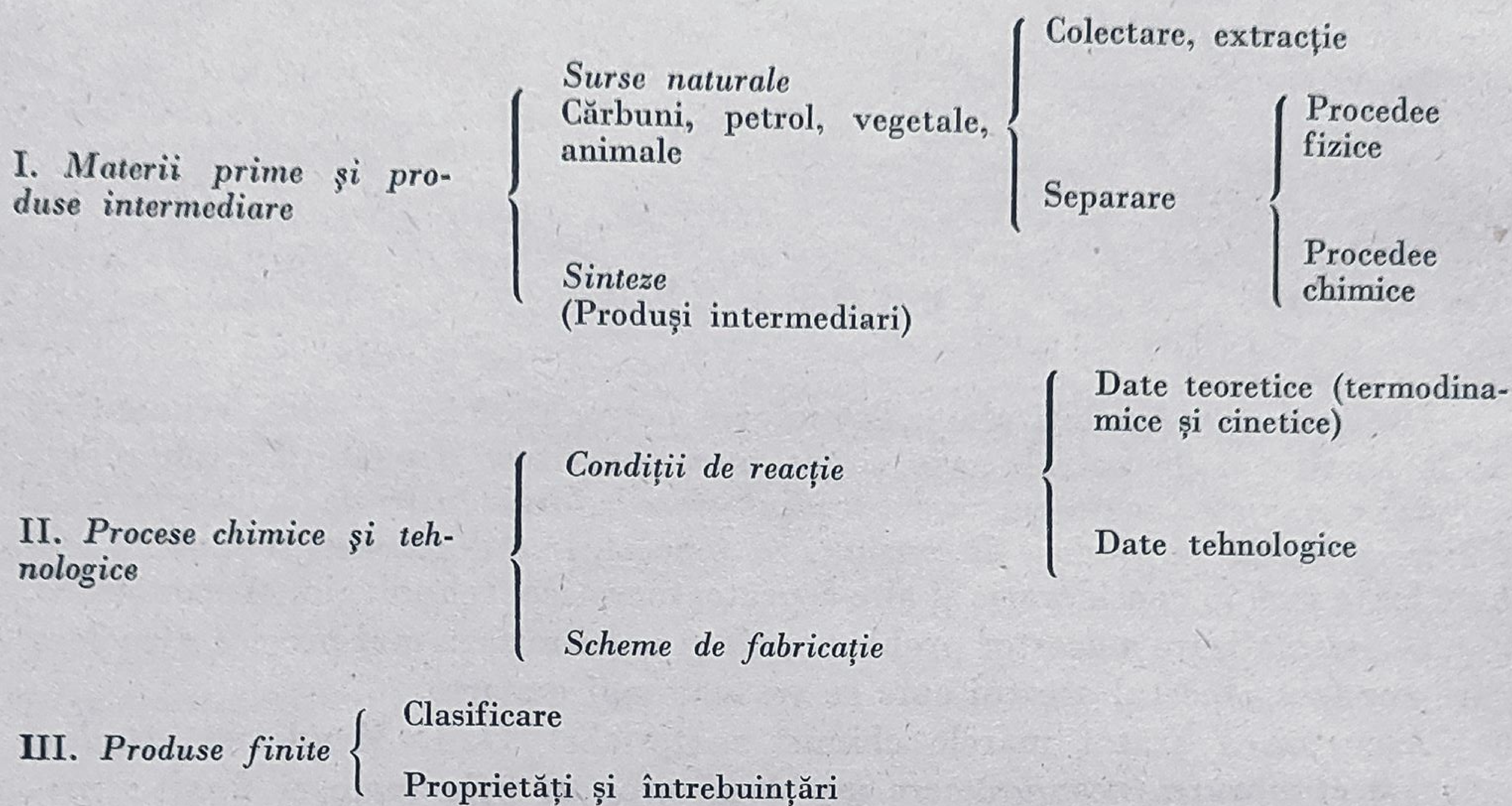
În general, industriile chimice organice sînt clasificate în industrii extractive (de exemplu: extracția zahărului din sfeclă, extracția tananților naturali, separarea hidrocarburilor pure din țițeiuri etc.) și industrii de sinteză (de exemplu materii colorante, materiale plastice, fibre etc.), fără însă ca toate industriile de sinteză să fie industrii chimice organice.

Astfel, industriile în care fabricația constă *în cea mai mare parte* în operații de transformare mecanică sau în operații de prelucrare prin mijloace fizice, nu sînt considerate întotdeauna ca industrii chimice organice (de exemplu: industria celulozei, industria de prelucrare a cauciucului, industria alimentară).

---

[1] V. I. Lenin, *Materialism și empiriocriticism*, Opere, vol. 14, E.S.P.L.A., 1954.
[2] V. I. Lenin, *Caiete filozofice*, E.S.P.L.P. (1956), p. 146.

Disciplinele cu caracter de tehnologie chimică au în general scheme de sistematizare analoge. Astfel, problemele care fac obiectul cursului de „Tehnologie petrochimică“ ar putea fi grupate după următoarea schemă :



Din această schemă sumară se vede că cea mai mare parte a capitolului materii prime a fost studiată la tehnologia țițeiului și la cursul de procese și aparate (procesele de separare). Nu intră în programa cursului nostru studiul surselor de materii prime (hidrocarburi și derivați din cărbuni, materii vegetale și animale).

În consecință, în capitolul materii prime al acestui curs nu ne vom ocupa de procedeele de separare și de procedeele de sinteză ale unor hidrocarburi care pentru industria chimică joacă rolul de intermediari pentru prelucrări ulterioare, cu toate că pentru tehnologia țițeiului ele constituie produse finite (de exemplu : butan, izopentan, cumen, fracțiuni bogate în aromatice etc.). Se va face *excepție* în cazul unor procedee de separare ce nu au mai fost tratate la celelalte cursuri (de exemplu : separarea benzenului și a toluenului după Edeleanu, separări cu ajutorul combinațiilor interstițiale etc.).

Problemele puse la *fabricarea unor hidrocarburi*, sau la separarea lor în stare pură, aparțin fie *tehnologiei chimice organice* propriu-zise, fie *tehnologiei țițeiului*. Datorită acestui domeniu comun, se întrebuințează frecvent termenul de „petrochimie“, termen care nu este cu totul justificat, întrucît nu este vorba de un alt domeniu al chimiei sau al petrolului.

Larga utilizare a acestui termen se datorește faptului că el grupează — prin convenție —, într-un singur cuvînt, întregul domeniu comun industriei petrolului și industriei chimice.

Se știe că pînă acum petrolul constituia principala sursă de derivați alifatici, iar cărbunii — principala sursă de derivați aromatici. Astfel, în momentul de față, se produce din *petrol o cantitate de circa trei ori mai mare de derivați alifatici decît de derivați aromatici.*

Această diferență tinde însă să dispară o dată cu introducerea unor anumite procedee de prelucrare a petrolului (aromatizare) și a procedeelor de hidrogenare a cărbunilor sau a oxidului de carbon, procedee care duc la benzine cu conținut mare în hidrocarburi alifatice. În 1925, 68% din produsele chimice organice proveneau din cărbuni, pe cînd în 1945 acest procent a scăzut la 37%.

Pentru moment însă, această sursă de compuși alifatici proveniți din cărbuni nu poate concura petrolul, din acest punct de vedere utilizarea ei rămînînd funcție de condițiile economice locale.

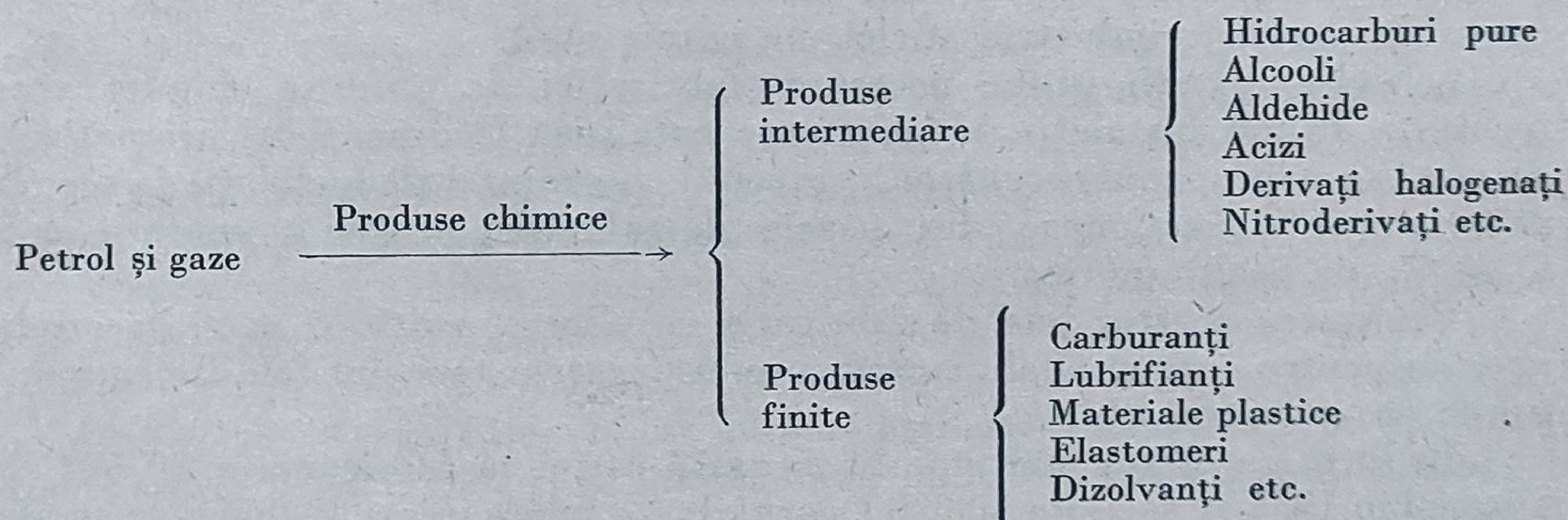
Față de cărbuni, petrolul are avantajul de a conține inițial mai mult hidrogen, utilizat la formarea produselor intermediare, iar față de produsele vegetale, de a da randamente mai mari în produse utilizabile. De multe ori însă se utilizează simultan două sau mai multe surse de materii prime. De exemplu, la noi în țară, în momentul de față, se produce *benzen* atît din *petrol* cît și de la distilarea *uscată a cărbunilor*; *acetilena, de asemenea, se fabrică* atît din *carbid* cît și din *metan, iar formaldehida*, fie din *produsele (metanol) rezultate la distilarea uscată a lemnului*, fie prin *oxidarea metanului*.

În general, industria de sinteză organică, bazată pe hidrocarburi, se ocupă cu fabricarea de produse chimice „intermediare" din gaze naturale, gaze de rafinărie sau din fracțiuni de țiței. Acestea servesc apoi drept materii prime industriei chimice. În unele cazuri, această industrie „petrochimică" fabrică însă și produse finite.

Obiectul principal al cursului va fi tocmai fabricarea acestor produse intermediare, destinate industriei chimice și nu a produselor petroliere, chiar dacă acestea sînt obținute prin procedee de sinteză (carburanți și lubrifianți de sinteză).

În general, se prelucrează în rafinărie — într-o primă etapă — produsele mai greu transportabile sau produsele a căror separare necesită manipularea unor volume mari.

Considerațiile de mai sus se pot rezuma în următoarea schemă simplă:



Delimitarea între produsele intermediare și produsele finite este funcțională și depinde de condițiile economice.

Actualmente se fabrică cîteva mii de produse organice (peste 5 000), plecînd de la hidrocarburile din petrol, astfel încît o clasificare a lor nu ar putea avea decît un caracter enumerativ, util poate numai ca tabel sinoptic la sfîrșitul cursului.

Importanța industriei chimice și, în particular, a industriei chimice organice, crește atît din punct de vedere cantitativ, cît și valoric.

Producția mondială a industriei chimice a crescut în ultimii 10 ani de 2,5 ori mai mult decît producția industrială generală. Valoric, industria chimică se găsește alături de industria metalurgică și de industria textilă. Aceasta se datorește lărgirii cîmpului de întrebuințări al unor anumite categorii de produse organice sintetice: *elastomeri, materiale plastice și fibre sintetice, detergenți și insecticide agricole.*

Numai petrolul și gazele naturale au putut furniza aceste enorme cantități de materii prime cu structuri *alifatice.*

Acum 25 de ani, industria de petrol furniza numai 5% din produsele necesare industriei chimice, pe cînd acum furnizează peste 55% și acest procent tinde să crească în ritm susținut.

Cu toate acestea, numai circa 2% din producția totală de țiței este utilizată în acest scop. Dar acești circa 2% reprezintă valoric peste 15%, ceea ce, față de creșterea enormă a producției de țiței (1 000 000 000 t), reprezintă o cifră foarte mare.

Importanța deosebită a industriei petrochimice la noi în țară a fost subliniare în hotărîrile Congresului al III-lea al P.M.R., cu privire la planul de dezvoltată a economiei naționale pe anii 1960—1965.

Principalele direcții de dezvoltare a acestei industrii au fost indicate de conducerea Ministerului Petrolului și Chimiei.[1]

Se prevede astfel pentru anul 1965 o producție de produse chimice din metan de aproximativ 14 ori mai mare decît în 1959, iar cantitatea de produse chimice care se vor produce din diferite fracțiuni de țiței va fi de circa 37 de ori mai mare decît în 1959. Producția de metan din țara noastră a atins în anul 1959 circa 6 000 milioane metri cubi anual, față de numai 300 milioane metri cubi cît era în 1938.

Din această producție, numai circa 14% sînt întrebuințate ca materie primă în industria chimică, restul fiind întrebuințate ca sursă de energie termică (centrale electrice, industria sticlei, uz casnic etc.).

Celelalte materii prime necesare fabricației de produse chimice vor fi furnizate de noi instalații de reformare catalitică (hidrocarburi aromatice) și de piroliză a propanului (etilenă, propenă), precum și de instalații de separare prin absorbție-fracționare din gazele de rafinărie, pentru a produce olefine $C_2 — C_4$ de înaltă puritate.

Realizarea acestor linii de fabricație va elibera cantități mari de produse agricole pentru consumul alimentar, produse, care astăzi sînt folosite ca materii prime în industria chimică.

În lucrarea citată mai înainte se arată astfel că fabricarea a 20 000 t/an butanol în 1965 ar necesita 58 000 t porumb, iar fabricarea a 30 000 t/an produse detergente ar consuma 20 000 t grăsimi naturale.

---

[1] M. Florescu, *Dezvoltarea industriei chimice în planul de 6 ani*, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. 11, nr. 8 (1960), p. 433;
M. Florescu, *Dezvoltarea industriei chimice în cei 15 ani de la Eliberare*, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. 10, nr. 8 (1959), p. 435;
M. Florescu, *Dezvoltarea industriei de petrol în anii regimului democrat-popular*, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. 10, nr. 8 (1959), p. 321.

În ceea ce privește materialele plastice, este suficient să arătăm că pentru 1965 se prevede o producție de 95 000 t/an, ceea ce înseamnă un indice de creștere de circa 267 față de anul 1950.

În 1965 se vor produce 50 000 t/an cauciuc sintetic butadienă-metilstiren, precum și alte tipuri de cauciucuri, în curs de studiu.

Se vor produce, de asemenea, la sfîrșitul planului de șase ani, circa 45 000 t/an fire și fibre chimice, față de 3 500 t/an, cît s-a produs în 1958.

Nenumăratele exemple care ilustrează acest uriaș plan de dezvoltare a industriei chimice în R.P.R. vor fi de altfel tratate pe larg în cadrul cursului de tehnologie petrochimică.

Ritmul acesta excepțional al dezvoltării industriale este caracteristic țărilor socialiste și de aceea este instructiv să urmărim foarte pe scurt istoricul acestei dezvoltări. Ritmul de dezvoltare este astăzi sensibil mai lent în țările capitaliste, unde este supus crizelor specifice acestui sistem.

Istoric. Industria chimică organică s-a dezvoltat în urma industriei anorganice, la sfîrșitul secolului al XIX-lea. Se pot menționa următoarele etape importante : hidrogenarea grăsimilor (1899, Sabatier), cauciucul sintetic (1900—1909 J. Kondakov, C. Harries), benzina sintetică (1930, Fischer).

Utilizarea hidrocarburilor din țiței în industria chimică s-a realizat însă mult mai tîrziu, urmînd evoluția industriei de petrol. Această evoluție a permis producerea și separarea hidrocarburilor pure numai după introducerea procedeelor de cracare și de fabricare a carburanților sintetici (polimerizare, alchilare).

O mare parte din reacțiile care au fost aplicate atît de tîrziu erau cunoscute de mult : astfel, polimerizarea olefinelor a fost descoperită în 1878 de Butlerov, care a utilizat catalizatorul atît de frecvent întîlnit astăzi, fluorura de bor; reacțiile de hidrogenare-dehidrogenare, ciclizare au fost pe larg studiate de Zelinsky, Moldavsky și Kobozev, iar reacțiile de izomerizare de W. Ipatieff, N. Zelinsky și de Frost. O contribuție importantă, în aceeași problemă, au adus acad. prof. C. Nenițescu și A. Drăgan, acad. prof. C. Nenițescu și E. Ciorănescu și o serie întreagă de colaboratori.

Pînă în 1944 industria petrochimică, la noi în țară, era reprezentată prin numai cîteva instalații : separarea benzenului și toluenului după procedeul Edeleanu și instalația de fabricat izooctan. Exista, de asemenea, o instalație destul de rudimentară de fabricare a negrului de fum.

În anii puterii populare dezvoltarea industriei chimice la noi în țară a luat proporții nebănuite. În 1958, industria noastră chimică producea într-o lună și jumătate cît se producea în întreg anul 1938.

Institutele de cercetări departamentale, institutele Academiei și laboratoarele institutelor de învățămînt au adus o puternică contribuție la această dezvoltare, punînd la punct procedee de lucru la scară de laborator, la scară experimentală și, în fine, industrială.

S-au realizat astfel instalații experimentale și industriale de fabricare a acetilenei din metan a alcoolilor inferiori din olefine, a acetonei și metiletilcetonei, a acidului cianhidric, a butadienei, a acizilor grași prin oxidarea parafinei, a acizilor naftenici puri, a detergenților etc.

S-a realizat de mai mulți ani o fabrică modernă de negru de fum din metan, cu randament mărit și care furnizează produse de calitate superioară, în afară de numeroase alte fabrici, legate mai puțin direct de industria petrochimică

(de exemplu : instalațiile de carbid și de feromangan de la Tîrnăveni). Perspectivele industriei chimice au fost scoase pe larg în evidență în expunerea făcută de tovarășul Gheorghe Gheorghiu-Dej din 26—28 noiembrie 1958, în fața Comitetului Central al P.M.R.

Au fost construite aproximativ opt uzine noi și 28 de noi secții, dintre care o fabrică de îngrășăminte azotoase la Roznov, o unitate de fibre sintetice la Săvinești, cu o capacitate de 5 000 t/an (în funcțiune), o unitate petrochimică la Onești, care va produce, printre altele, în prima etapă, 25 000 t/an cauciuc sintetic, uzinele clorosodice de la Govora, cu o producție de 150 000 t/an, și cea de la Făgăraș, precum și alte unități, care vor mări producția industrială în ramura chimică cu peste 75%.

Principalele centre ale industriei petrochimice vor fi complexul Onești, grupul industrial Ploiești și Combinatul de chimizare a gazului metan de la Craiova.

A. ÎMPĂRȚIREA ȘI CONȚINUTUL CURSULUI

S-a văzut mai sus că acest curs cuprinde — în principiu — trei părți : materii prime, procese chimice și aplicațiile lor tehnologice și produse finite.

S-a văzut, de asemenea, că cea de-a doua parte, privind procesele chimice și aplicațiile lor tehnologice, cuprinde mai mult material decît celelalte două și va forma cea mai mare parte din curs.

Procedeele industriale de transformare chimică se pot studia fie urmărind transformările succesive ale fiecărei materii prime, de la începutul pînă la sfîrșitul fiecărei fabricații,[1] fie expunînd fabricațiile unui anume grup de produse, cu întrebuințări analoge (materii colorante, detergenți, materiale plastice etc.)[2], fie, în fine, grupînd într-un număr restrîns de transformări chimice toate procesele chimice care implică același *tip* de transformare chimică, sub denumirea de „procese chimice unitare“, deși ele pot face parte din fabricații diferite[3].

---

[1] Metoda aceasta de studiu a fost întrebuințată încă în primele tratate de tehnologie chimică și continuă să fie aplicată și astăzi. De exemplu : H. Ost, *Manual de tehnologie chimică*, Leipzig (1942), A. Nekrasov, R. Krențel, *Utilizarea chimică a hidrocarburilor gazoase din petrol*, Academia de științe a U.R.S.S., Moscova (1952), F. Asinger, *Chimia și tehnologia hidrocarburilor parafinice și a monoolefinelor*, Akademie-Verlag, Berlin (1956—1957).

La noi în țară, de asemenea, s-au publicat unele lucrări aplicînd această metodă de sistematizare.

[2] De exemplu tratatele: Winnacker—Weingartner, *Tehnologia chimică organică*, Editura tehnică (1958); N. I. Smirnov, *Cauciucuri sintetice*, Moscova (1949).

[3] Această metodă de sistematizare a fost aplicată de H. Groggins, *Procese unitare de sinteză organică*, Mc Graw-Hill, Londra (1958), R. Goldstein, *Industrie petrochimică*, E. Spon, Londra (1958), I. Iiukelson, *Tehnologia sintezei organice de bază*, Moscova (1958). Considerăm că termenul de „proces chimic unitar“ este mai potrivit în stadiul actual decît termenul de „proces chimic fundamental“, întrebuințat uneori, deoarece criteriul de clasificare este analogia între procesele chimice, bazată pe natura reactanților, a produșilor intermediari și finali, a mecanismului de reacție și uneori a tipului cinetic al acestuia. Pentru procese chimice „fundamentale“ (ireductibile la alte procese elementare), criteriile de clasificare ar trebui să fie proprietățile termodinamice ale sistemului de reactanți și produși, cît și variațiile de energie în procesele chimice elementare (transfer de electroni, ruperi homolitice sau heterolitice de legături covalente, coligări, coordinări etc.).

Din acest punct de vedere, titlul potrivit al acestui curs ar putea să fie : „Procese unitare de sinteză organică industrială“.

Gruparea metodelor de lucru aplicate în tehnologia chimică în „procese chimice unitare" permite compararea condițiilor de lucru pentru un proces de același tip, față de materii prime diferite și în scopuri diferite, ceea ce duce la o cunoaștere mai adîncă a procesului și deci la posibilități mai mari de alegere a condițiilor optime de lucru.

De cele mai multe ori, metoda aceasta de studiu dă o posibilitate mai mare de generalizare rațională, reducînd repetările și expunerile cu caracter descriptiv.

În cadrul acestui curs se va adopta această din urmă metodă de expunere, tratîndu-se următoarele procese unitare: descompunere termică, oxidare, hidrogenare, halogenare, nitrare, sulfonare, polimerizare, cît și aplicațiile lor industriale. Datorită însă cuprinsului lor, cu caracter specific, a apărut necesitatea introducerii a două capitole, în care nu se respectă metoda de expunere adoptată pentru celelalte capitole, materialul fiind grupat după proprietățile caracteristice produșilor finiți: macromolecule și detergenți.

Conținut. Domeniul de activitate al unui inginer tehnolog de petrol cuprinde o muncă de cercetare (la scară de laborator sau industrială), o muncă de proiectare și, în fine, conducerea efectivă — exploatarea — unei instalații (sau uzine) de industrie chimică.

În consecință, el trebuie să posede cunoștințele generale care să-i facă posibilă specializarea ulterioară într-una din aceste direcții.

Principalele probleme de tehnologie chimică cuprind operații (depozitare, transport), procese fizice (procese hidro și aerodinamice, ca transportul fluidelor și amestecarea, procese de transfer de căldură, procese de difuzie, ca fracționarea prin distilare, absorbție, adsorbție, extracție), procese chimice (simultane sau succesive cu procesele fizice) și probleme economice.

De multe ori se adaugă la cele enumerate și probleme de metalurgie fizică, de tehnologie mecanică, organe de mașini, electrotehnică și electronică.

Dezvoltarea rapidă, din ultimii ani, a industriei chimice, determină mărirea continuă a diversității problemelor puse inginerului tehnolog.

Perspectivele de viitor sînt judicios analizate de prof. E. Bratu[1], care imaginează că volumul de cunoștințe corespunzătoare celor patru discipline principale, necesare unui inginer chimist (fizica, chimia, tehnologia mecanică, economia de ramură), ar fi reprezentate în vîrfurile unui tetraedru și că, deci, orice punct din interiorul tetraedrului corespunde unui anumit dozaj al celor patru discipline. Poziția inginerului chimist față de acest sistem de referință va fi funcție, printre altele, de pregătirea sa profesională, de aptitudinile sale, de sarcinile sale la locul de muncă etc. Rezolvarea în ansamblu a problemelor complexe va putea fi făcută deci de un colectiv ai cărui membri se pot situa în diverse puncte ale sistemului de referință, ipotetic luat.

Problemele de tehnologie mecanică (constructive), de electrotehnică și electronică, se rezolvă din ce în ce mai bine, printr-o colaborare strînsă cu inginerii specialiști respectivi.

Pentru problemele de proiectare și operare ale instalațiilor în care au loc procese fizice (transfer de masă și transfer de căldură), se cunosc în multe cazuri date suficiente.

---

[1] E. Bratu, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. 11 (1960), p. 165.

În schimb, pentru proiectarea instalațiilor în care au loc procese chimice se cunosc puține date, progresele fiind lente, întrucît studiul cantitativ al proceselor chimice implică și cunoașterea, de asemenea cantitativă, a proceselor fizice care le însoțesc.

În ultimul timp se fac eforturi mari pentru colectarea datelor necesare proiectării reactoarelor din industria chimică (printre cele mai importante se pot enumera : temperaturile și presiunile de lucru, corespunzătoare unor anume compoziții inițiale și finale ale amestecului de reacție, caracteristicile de curgere ale componenților din amestec, eficacitatea unui anume tip de contactare a reactanților și unui anume tip de reactor, eficacitatea catalizatorilor, natura materialelor de construcție, productivitatea economică etc.).

Este clar că problemele puse de proiectarea instalațiilor în care au loc numai procese fizice fac obiectul cursului de procese și aparate.

Este însă încă discutabil dacă problemele de proiectare a reactoarelor — în care au loc atît procese fizice cît și chimice — trebuie să facă obiectul cursurilor de tehnologie chimică sau al cursurilor de procese și aparate din industria chimică, întrucît ele cuprind, în foarte mare măsură, metode de calcul caracteristice acestei din urmă discipline.

Principalele dificultăți, în acest domeniu, se datoresc relațiilor complicate dintre viteza proceselor chimice și viteza proceselor fizice. De exemplu, viteza unui mare număr de reacții este funcție, în afară de energia de activare a procesului chimic propriu-zis, și de viteza proceselor de difuzie și de transfer caloric, care sînt și ele funcție, printre altele, de natura turbulentă sau laminară a curgerii reactanților, de distribuția temperaturilor în reactor, de natura adiabatică sau izotermă a reactorului, de forma și de dimensiunile acestuia etc.

Proiectarea unui reactor pentru procese de tehnologie chimică impune, în primul rînd, o analiză sistematică a diferitelor tipuri de reactoare cunoscute și *alegerea* tipului adecvat condițiilor tehnice și economice optime realizabile.

Tipul și modul de calcul al reactorului este funcție de o serie foarte numeroasă de caracteristici diferite ale proceselor chimice, printre care cităm : *caracteristici fizice* : sistem omogen (monofazic), sistem eterogen (polifazic) : gaz-lichid, lichid-lichid, gaz-solid, solid-solid, gaz-lichid-solid, și sisteme polifazice complexe.

Natura componenților acestor sisteme, cît și gradul lor de dispersie determină proprietăți fizice și hidrodinamice (de exemplu : viteza de difuzie) caracteristice — la o anumită presiune și temperatură —, care pot influența mult cinetica proceselor chimice.

Caracteristici termochimice și termodinamice. Procese exoterme, endoterme și simultane mixte (concomitente). Procese izoterme, adiabatice și politrope.

Caracteristici constructive. Sisteme cu transfer caloric și transfer de masă, discontinuu sau continuu, direct sau indirect, cu agenți de încălzire gazoși, lichizi sau solizi.

Caracteristici hidrodinamice. Procese care au loc în sistem discontinuu (static), semicontinuu sau continuu (dinamic), curgerea — turbulentă sau laminară — a reactanților putînd avea loc în echicurent sau în contracurent, cu amestecare (sau cu dizolvare) progresivă sau totală inițială, mai mult sau mai puțin uniformă. Procese în strat fluidizat.

Caracteristici cinetice. Importanța relativă a cineticii proceselor de difuzie. Procese chimice reversibile și ireversibile de ordin cinetic 0, 1, 2, superior sau fracționar, necatalitice, catalitice și autocatalitice.

Pe lîngă caracteristicile enumerate mai sus, mai trebuie luate în considerație temperaturile și presiunile de regim (atunci cînd acestea sînt foarte joase sau foarte înalte apar probleme de proiectare specifice, dificile), natura mai mult sau mai puțin corosivă sau toxică a materialelor manipulate și, de asemenea, o serie întreagă de alte date : amplasare, instalații de alimentare și depozitare, utilități, productivitate economică, date constructive etc. Așa cum se vede din enumerarea de mai sus, metodele de proiectare a reactoarelor implică luarea în considerație a unui mare număr de date caracteristice procesului chimic care urmează a fi realizat, astfel încît diversele posibilități de combinare între ele ale acestor caracteristici duc la un număr și mai mare de tipuri de reactoare posibile.

În ultimii ani s-au făcut numeroase eforturi de sistematizare a metodelor de calcul, aplicate reactoarelor de diverse tipuri, dar rezultatul acestora este încă departe de acela obținut în cazul proceselor fizice.

Rezultatele cele mai bogate s-au obținut în sistematizarea metodelor de calcul al reactoarelor utilizate în procesele de prelucrare prin descompunere termică a fracțiunilor de țiței, în strat fluidizat (cracare catalitică, necatalitică, în sistem gaz-lichid, în fază de vapori, procedeele de reformare, aromatizare, pirogenare etc.), unde se dispunea de un vast material experimental referitor la procese endoterme cu multe caracteristici apropiate.

În procesele de tehnologie petrochimică, marea diversitate a problemelor nu a permis pînă acum o sistematizare analogă, iar tratarea metodelor de calcul (de multe ori empirice) pentru un mare număr de cazuri, care nu pot fi generalizate, ar depăși cu mult extinderea și obiectul principal al cursului.

O ultimă observație asupra acestui subiect, atît de important pentru un inginer tehnolog, se referă la posibilitatea — utilizată frecvent — de a calcula reactoarele în mod analog schimbătoarelor de căldură. Deși, în unele cazuri, rezultatele obținute astfel permit o realizare industrială, metoda nu este generalizată, întrucît transferul de căldură și transferul de masă se măsoară prin mărimi a căror valoare depinde de o *suprafață* (perpendiculară pe direcția de curgere), pe cînd vitezele de reacție se măsoară în mărimi care depind de *volumul* sistemului. Primele sînt mărimi *vectoriale*, pe cînd ultimele sînt mărimi *scalare*.

Pentru proiectarea tehnologică și operarea rațională a unui reactor sînt necesare următoarele date principale : calculul variației compoziției de echilibru termodinamic al reactanților cu temperatura și presiunea (pentru un interval de valori realizabil), stabilirea unei relații reprezentînd variația vitezei reacției dorite și a vitezei reacțiilor nedorite cu temperatura, presiunea și concentrația pentru un anume sistem de faze, o anume eficacitate a contactării reactanților, un anume tip de reactor, prezența unui anume catalizator și o anume valoare a coeficienților de transfer de masă și de energie.

Mai sînt necesare cunoașterea criteriilor de similitudine pe baza cărora datele obținute la scară de laborator sau semiindustrială se pot transpune la o scară industrială și, de asemenea, calculul economic pentru o anume capacitate de producție și o anume productivitate, în condiții de conversiune și randamente stabilite.

Caracteristici cinetice. Importanța relativă a cineticii proceselor de difuzie. Procese chimice reversibile și ireversibile de ordin cinetic 0, 1, 2, superior sau fracționar, necatalitice, catalitice și autocatalitice.

Pe lîngă caracteristicile enumerate mai sus, mai trebuie luate în considerație temperaturile și presiunile de regim (atunci cînd acestea sînt foarte joase sau foarte înalte apar probleme de proiectare specifice, dificile), natura mai mult sau mai puțin corosivă sau toxică a materialelor manipulate și, de asemenea, o serie întreagă de alte date : amplasare, instalații de alimentare și depozitare, utilități, productivitate economică, date constructive etc. Așa cum se vede din enumerarea de mai sus, metodele de proiectare a reactoarelor implică luarea în considerație a unui mare număr de date caracteristice procesului chimic care urmează a fi realizat, astfel încît diversele posibilități de combinare între ele ale acestor caracteristici duc la un număr și mai mare de tipuri de reactoare posibile.

În ultimii ani s-au făcut numeroase eforturi de sistematizare a metodelor de calcul, aplicate reactoarelor de diverse tipuri, dar rezultatul acestora este încă departe de acela obținut în cazul proceselor fizice.

Rezultatele cele mai bogate s-au obținut în sistematizarea metodelor de calcul al reactoarelor utilizate în procesele de prelucrare prin descompunere termică a fracțiunilor de țiței, în strat fluidizat (cracare catalitică, necatalitică, în sistem gaz-lichid, în fază de vapori, procedeele de reformare, aromatizare, pirogenare etc.), unde se dispunea de un vast material experimental referitor la procese endoterme cu multe caracteristici apropiate.

În procesele de tehnologie petrochimică, marea diversitate a problemelor nu a permis pînă acum o sistematizare analogă, iar tratarea metodelor de calcul (de multe ori empirice) pentru un mare număr de cazuri, care nu pot fi generalizate, ar depăși cu mult extinderea și obiectul principal al cursului.

O ultimă observație asupra acestui subiect, atît de important pentru un inginer tehnolog, se referă la posibilitatea — utilizată frecvent — de a calcula reactoarele în mod analog schimbătoarelor de căldură. Deși, în unele cazuri, rezultatele obținute astfel permit o realizare industrială, metoda nu este generalizată, întrucît transferul de căldură și transferul de masă se măsoară prin mărimi a căror valoare depinde de o *suprafață* (perpendiculară pe direcția de curgere), pe cînd vitezele de reacție se măsoară în mărimi care depind de *volumul* sistemului. Primele sînt mărimi *vectoriale*, pe cînd ultimele sînt mărimi *scalare*.

Pentru proiectarea tehnologică și operarea rațională a unui reactor sînt necesare următoarele date principale : calculul variației compoziției de echilibru termodinamic al reactanților cu temperatura și presiunea (pentru un interval de valori realizabil), stabilirea unei relații reprezentînd variația vitezei reacției dorite și a vitezei reacțiilor nedorite cu temperatura, presiunea și concentrația pentru un anume sistem de faze, o anume eficacitate a contactării reactanților, un anume tip de reactor, prezența unui anume catalizator și o anume valoare a coeficienților de transfer de masă și de energie.

Mai sînt necesare cunoașterea criteriilor de similitudine pe baza cărora datele obținute la scară de laborator sau semiindustrială se pot transpune la o scară industrială și, de asemenea, calculul economic pentru o anume capacitate de producție și o anume productivitate, în condiții de conversiune și randamente stabilite.

Ținînd seama însă de cele spuse mai sus, de datele existente și de exigențele actualei etape de dezvoltare a industriei, în cadrul cursului de Tehnologie petrochimică se vor trata, în principal, problemele teoretice și tehnologice legate de *operarea* instalațiilor respective.

Trebuie subliniat că alegerea materialului conținut în acest curs se bazează, în primul rînd, pe criterii pedagogice legate de posibilitățile de asimilare ale studenților anilor IV și V ai I.P.G.G., în cadrul timpului apreciat în planul de învățămînt pentru expuneri orale și studiu individual.

În consecință, s-a dat mai mare importanță discutării problemelor care implică mai mult un efort de raționament și mai puțin unul de memorizare; materialul descriptiv este utilizat mai cu seamă în măsura în care ilustrează probleme tehnologice cu caracter generalizabil.

Pentru datele numerice, statistice, grafice și diagrame, care nu pot face obiectul expunerilor orale sau al examenelor, se indică publicațiile clasice care pot fi consultate.

De asemenea, se prezintă numai scheme de fabricație care ilustrează exemple tipice, întrucît considerăm mai important ca un inginer tehnolog să poată stabili natura și succesiunea operațiilor printr-un proces de gîndire bazat pe datele fabricației și nu printr-un proces de memorizare — de multe ori pur vizuală — a unei succesiuni de semne convenționale.

B. CONDIȚII DE REACȚIE

Pentru studiul sistematic al proceselor de tehnologie chimică este extrem de importantă cunoașterea influenței factorilor fizici și chimici care pot modifica, într-un sens sau într-altul, mersul reacției. Astfel, se pot stabili condițiile de temperatură, de concentrație și de timp, care dau randamentul optim realizabil în industrie.

Stabilirea acestor condiții optime și a posibilităților de construcție și de manoperă ale instalațiilor industriale constituie un obiect de studiu chiar pentru multe fabricații existente.

Studiul condițiilor de reacție cuprinde cunoașterea unui număr mare de fenomene: desfacerea legăturilor covalente și electrovalente dintre atomi, refacerea acestor legături plecînd de la atomi, de la radicali liberi sau de la ioni, schimbarea aranjamentelor moleculare, fără a se trece prin aceste componente intermediare și, în fine, echilibrele termodinamice și variația vitezelor diverselor reacții posibile simultan sau succesiv.

Astfel, în funcție de condițiile de reacție, metanul poate forma, de exemplu, radicali liberi metil după schema de reacție: $CH_4 \rightarrow CH_3^{\cdot} + H^{\cdot}$, radicali liberi metin, după schema $CH_4 \rightarrow CH^{\cdot\cdot\cdot} + 3H^{\cdot}$, sau ioni hidrură după schema: $CH_4 \rightarrow [CH_3]^- + H^+$. Posibilitățile de reacție ulterioare ale acestor componenți sînt, evident, tot atît de numeroase.

Metodele de evaluare a posibilităților termodinamice de efectuare a unei reacții, ținînd seama numai de starea inițială și de starea finală, au fost studiate la cursul de Chimie-fizică și aplicate pe larg la cursul de Tehnologia țițeiului.

În cadrul acestui curs, nu vom face decît să reamintim cîteva noțiuni și notații[1], mai frecvent întrebuințate, însoțite de exemple specifice domeniului Tehnologiei petrochimice.

Utilizarea datelor termodinamice. Principalul criteriu de apreciere a posibilităților termodinamice de efectuare a unei reacții, variația energiei libere totale (ΔZ) sau a energiei libere standard (ΔZ°_{298}), va fi utilizat, fie examinînd sensul variației sale cu temperatura $\Delta Z = \varphi (T)$, fie valoarea temperaturii pentru care $\Delta Z = 0$, cînd reacția devine posibilă în ambele sensuri, iar K devine egal cu unitatea.

Se știe că reacțiile pentru care $\Delta Z < 0$ sînt considerate realizabile termodinamic și că valorile numerice negative, mai mari sau mai mici pentru ΔZ, pot constitui un criteriu de comparare a acestei posibilități de realizare pentru diverse reacții concurente simultane sau pentru alegerea unei succesiuni de reacții. Un exemplu demonstrativ este examinarea valorii lui ΔZ° pentru următoarele reacții aplicabile la fabricarea anilinei[2]:

I) $C_6H_6(l) + HNO_3(aq) \rightarrow C_6H_5NO_2(l) + H_2O(l) \quad \Delta Z^\circ = -22$ kcal/mol;

$C_6H_5NO_2(l) + 3H_2(g) \rightarrow C_6H_5NH_2(l) + 2H_2O(l) \quad \Delta Z^\circ = -11,43$ kcal/mol;

II) $C_6H_6(l) + Cl_2(g) \rightarrow C_6H_5Cl(l) + HCl\ (g) \quad \Delta Z^\circ = -24$ kcal/mol;

$C_6H_5Cl(l) + NH_3(g) \rightarrow C_6H_5NH_2(l) + HCl(g) \quad \Delta Z^\circ = -11,2$ kcal/mol;

III) $C_6H_6(l) + NH_3(g) \rightarrow C_6H_5NH_2(l) + H_2(g) \quad \Delta Z^\circ = +10,28$ kcal/mol.

Reacția III este deci inaplicabilă pentru fabricarea anilinei.

De asemenea, pentru reacția $CH_4 + CO_2 \rightarrow CH_3 - COOH$, foarte interesantă economic, valoarea numerică pozitivă a lui ΔZ°($\Delta Z^\circ = +85,97$ kcal/mol) arată că reacția este irealizabilă din punct de vedere termodinamic.

Se utilizează, de asemenea, drept criteriu aproximativ de apreciere a posibilității de realizare a unui anume tip de transformare chimică, valori medii ale lui ΔZ° pentru anume transformări tipice ale structurii chimice, de exemplu introducerea unei grupe metil în molecula unei hidrocarburi, introducerea grupei nitro etc.[3]

---

[1] În literatura universală de termodinamică chimică se utilizează un mare număr de notații diverse pentru aceleași mărimi. În acest curs s-a încercat uniformizarea acestor notații cu acelea utilizate la celelalte cursuri din I.P.G.G., citate, în special cu acelea utilizate de M. Karapetianț, în a cărui lucrare se dă de altfel un tabel al semnificațiilor notațiilor utilizate în diverse publicații. Enumerăm mai jos cîteva din principalele tratate de termodinamică chimică:

— M. Karapetianț, *Termodinamica chimică*, Ed. tehnică (1953).

— A. Vedensky, *Calculul termodinamic al proceselor chimice*, Moscova, Gostoptehizdat (1949).

— M. Naghiev, *Calcule termodinamice ale proceselor de prelucrare a țițeiului*, Gostoptehizdat, Leningrad (1952).

— E. Rossini și colab., *Proprietăți fizice și termodinamice ale hidrocarburilor*, Pittsburg (1953).

— Kobe și colab., *Termochimie pentru industria de petrol*, Houston (1952).

— O. Hougen, K. Watson, R. Rogatz, *Principiile proceselor chimice*, vol. I, ed. a II-a., J. Willey, New York (1959).

[2] M. Karapetianț, *loc. cit.*, p. 312.

[3] M. Karapetianț, *loc. cit.*, p. 313.

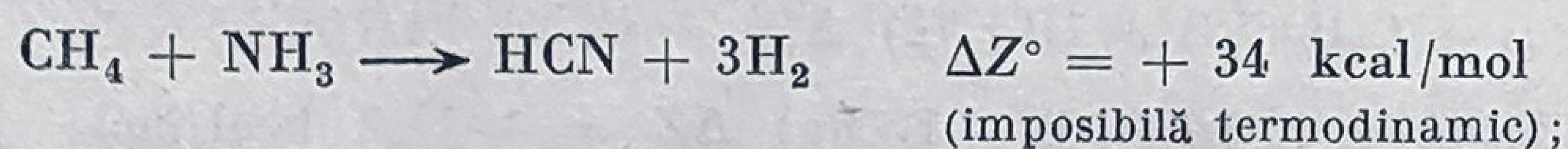
Cum, de obicei, este vorba de variațiile energiilor libere standard și nu de variațiile energiilor libere totale, se constată practic că sînt realizabile și reacții pentru care, din calcul, apar valori $\Delta Z^\circ_{298} > 0$.

Unii autori, evaluînd diferențele de valoare pentru ΔZ° față de ΔZ care pot rezulta în procesele chimice curente, consideră practic posibile reacțiile în care $\Delta Z^\circ > 0$ dar mai mic decît 10 kcal/mol, reacțiile pentru care $\Delta Z^\circ > 10$ kcal/mol fiind practic imposibile.

O metodă utilă pentru instituirea unui criteriu de apreciere a posibilității de efectuare a reacțiilor este aceea în care se ia în considerație conversia termodinamic posibilă[1].

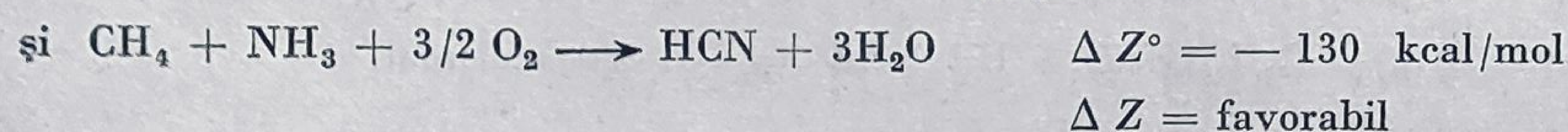
Se propune astfel, drept criteriu de apreciere a posibilității de realizare a reacțiilor, fixarea unei anumite valori a conversiei (x), în locul unei anumite valori a lui ΔZ și de asemenea o limită a condițiilor care determină posibilitatea practică de realizare a reacției, cît și o metodă de calcul rapidă.

Reacțiile în care ΔZ are valori pozitive se pot însă realiza dacă au loc simultan cu alte reacții în care $\Delta Z < 0$. Scăderea potențialului izobar, în aceste din urmă reacții, „acoperă“ creșterea lui pentru prima reacție și procesul global poate avea loc cu o scădere a lui ΔZ. Un exemplu de acest tip îl constituie reacțiile :



$$CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2 \qquad \Delta Z^\circ = +34 \text{ kcal/mol}$$

(imposibilă termodinamic);



și $$CH_4 + NH_3 + 3/2\, O_2 \longrightarrow HCN + 3H_2O \qquad \Delta Z^\circ = -130 \text{ kcal/mol}$$

ΔZ = favorabil

O indicație prețioasă, frecvent utilizată în cadrul Tehnologiei chimice este temperatura pentru care $\Delta Z^\circ = 0$ și $K = 1$. Nivelul de temperatură — mai mult sau mai puțin ușor de realizat industrial — și conversia corespunzătoare pentru $K = 1$ pot constitui o primă indicație semnificativă pentru posibilitățile de aplicație industrială ale unui proces.

Se știe că reacțiile endoterme sînt favorizate de temperaturi ridicate, pe cînd cele exoterme sînt favorizate de temperaturi joase. Pentru a evalua posibilitățile de realizare ale unei reacții, din punct de vedere termodinamic, este necesar să se cunoască variația energiei libere de reacție cu temperatura.

Astfel, variația lui ΔZ° cu temperatura, pentru reacția metanului cu vaporii de apă (endotermă) și a formării metanului din elemente (exotermă), cu temperatura, este dată de figura 1.

Din examinarea variației lui ΔZ° cu temperatura se deduce variația constantei de echilibru K, [$\Delta Z^\circ = -RT \ln K$] cu temperatura și se poate aprecia — din punct de vedere al compoziției de echilibru, mai mult sau mai puțin favorabile — aplicabilitatea economică a procedeului, la presiuni și temperaturi realizabile industrial.

Cunoscînd variația energiei libere de reacție în stare standard cu temperatura (de exemplu dintr-o ecuație empirică de tipul $\Delta Z^\circ = a + bT$) se poate determina temperatura pentru care $\Delta Z^\circ = 0$ (echilibru), deci limita de la care reacția poate decurge spontan în condiții standard.

[1] S. Rașeev, Cu privire la determinarea posibilității de realizare a reacțiilor chimice, Lucrările I.P.G.G., vol. II (1957), p. 105.

Posibilitățile de aplicație industrială a unei reacții se pot deduce din calculul compoziției de echilibru și din determinarea vitezei de reacție. În general, se poate spune că reacțiile însoțite de o diminuare a numărului de molecule, ca de exemplu reacțiile de adiție, polimerizare (generic reacții de asociație), vor trebui să fie exoterme.

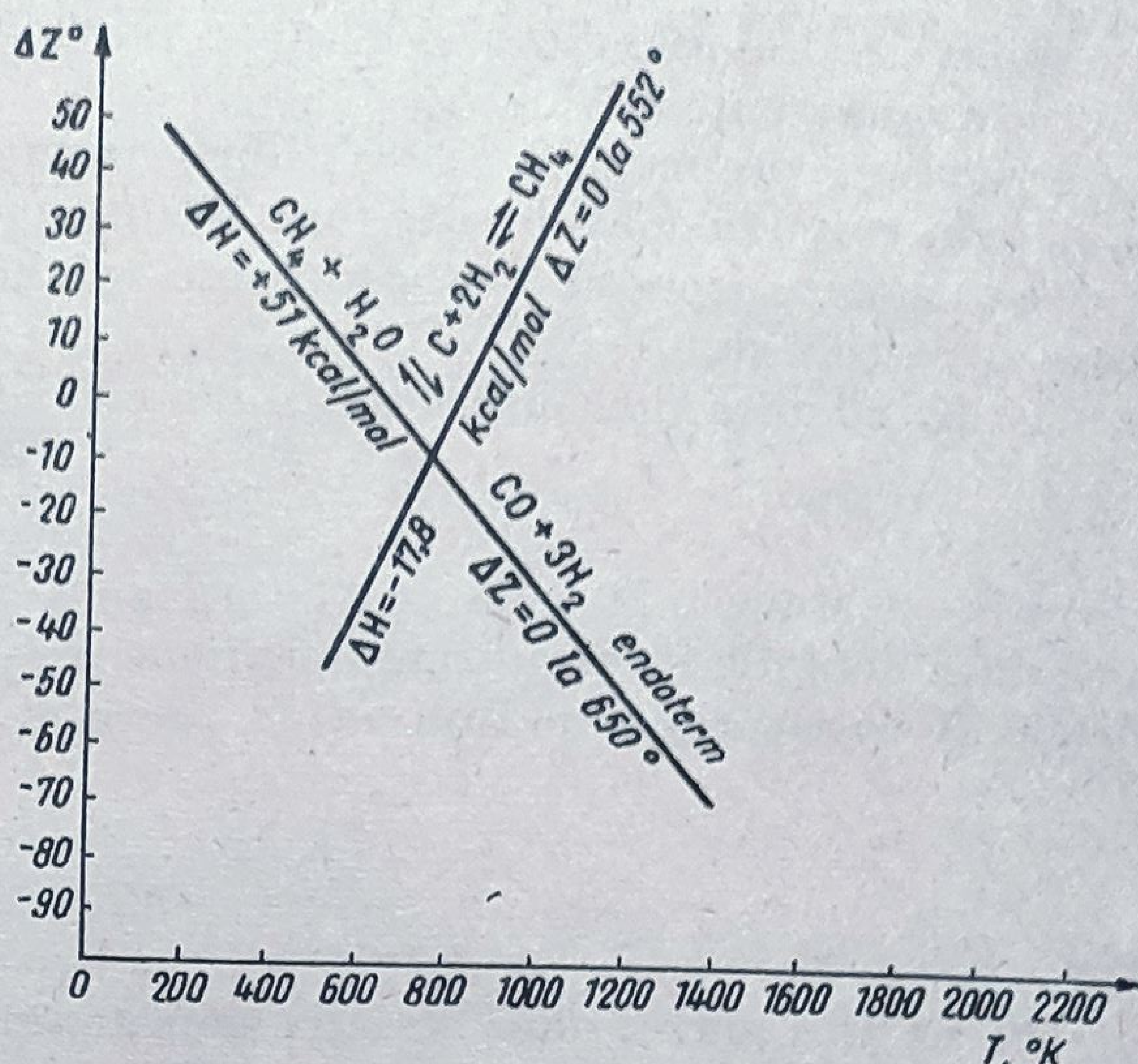


Fig. 1. Variația energiilor libere cu temperatura în reacțiile de formare a metanului din elemente și în reacția metanului cu vapori de apă.

Reacțiile însoțite de o mărire a numărului de molecule, ca de exemplu disociațiile și în special depolimerizările, vor putea fi endoterme.

Dacă aceste două fenomene se conjugă, reacția va putea să se accelereze, prin ridicarea temperaturii și, eventual, să ia o alură explozivă.

Aceste posibilități sînt rezumate în schema :

$$\Delta Z = \Delta H - T \Delta S.$$

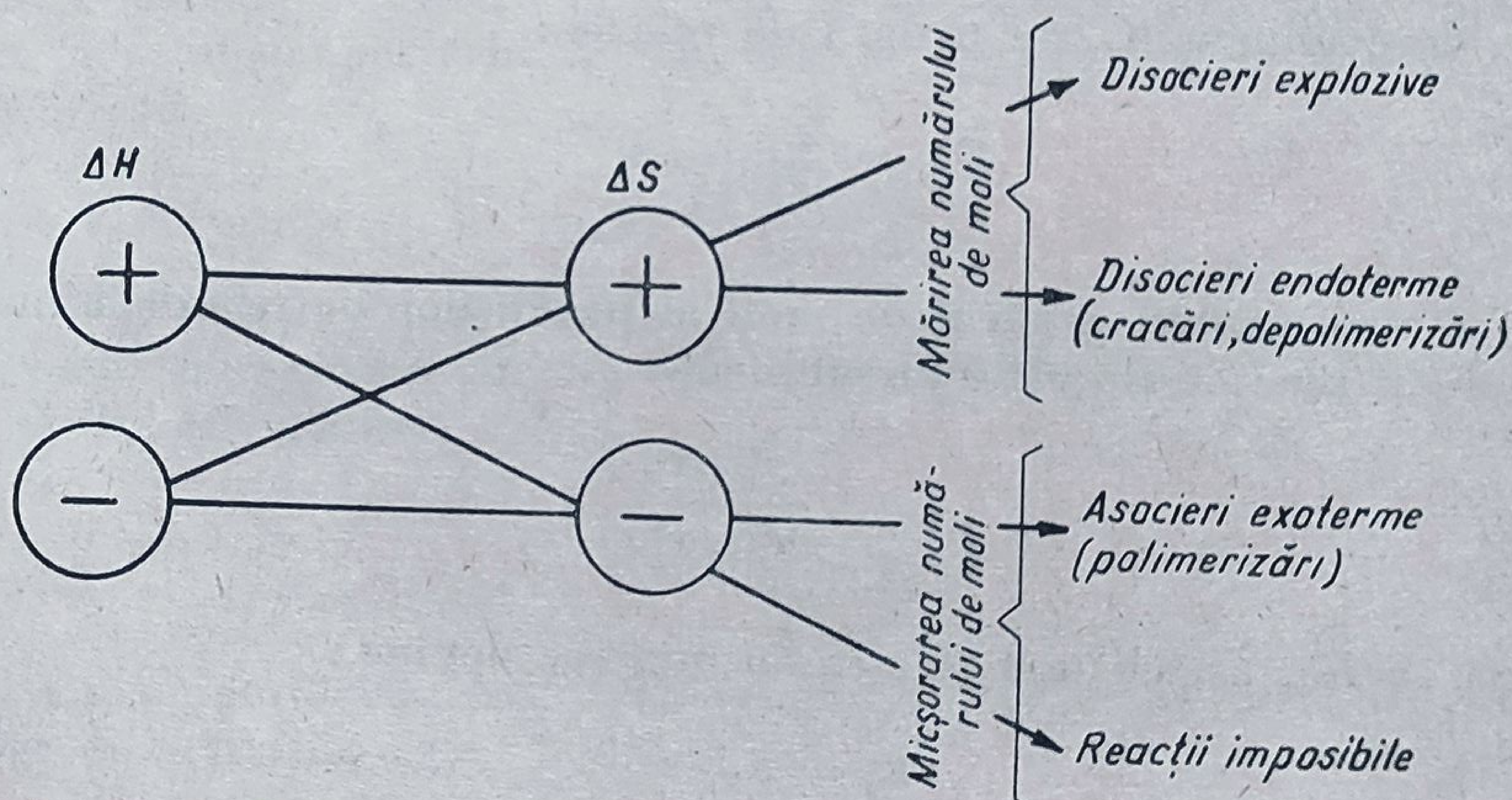


Fig. 2. Posibilitatea termodinamică de efectuare a unor reacții chimice.

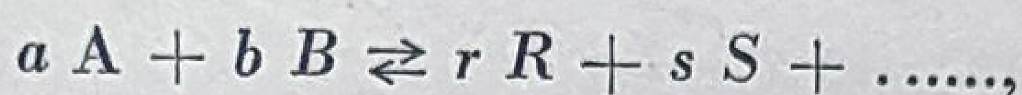
Calculul conversiei de echilibru termodinamic. După cum se știe, calculul conversiei de echilibru termodinamic a unui proces chimic și, în special, variația acesteia cu temperatura, presiunea și concentrația inițială a reactanților permite aprecierea performanțelor realizabile la aplicarea unui procedeu industrial și a condițiilor de operare a instalației.

Calculul constantei de echilibru (pe baza relației cunoscute : $\Delta Z^\circ = -RT \ln K$) se poate face utilizînd fie valorile din literatură pentru variațiile

energiilor libere standard ΔZ° ale participanților la reacție, fie acelea pentru entalpii și entropii[1].

Calculul compoziției de echilibru termodinamic pune probleme diferite, după cum se iau în considerație reacții izoterme în *faza gazoasă*, reacții adiabatice în fază gazoasă, reacții (izoterme sau adiabatice) în fază lichidă și reacții în sisteme eterogene.

Utilizînd notațiile clasice și luînd în considerație o reacție generală de forma :



$$a\,A + b\,B \rightleftarrows r\,R + s\,S + \ldots\ldots,$$

expresia constantei de echilibru (și a legii acțiunii maselor) pentru o temperatură dată depinde de tipul reacției. Pentru reacții în fază gazoasă și comportare ideală, K se exprimă în funcție de presiuni parțiale :

$$K_p = \frac{p_R^r \cdot p_S^s}{p_A^a \cdot p_B^b}.$$

Pe de altă parte, dacă se ia în considerație relația dintre presiunea parțială a unui component și presiunea totală a amestecului de gaze cu comportare ideală, obținem :

$$p_i = y_i \cdot P,$$

în care : p_i este presiunea parțială a componentului i;
y_i — fracția molară a componentului i;
P — presiunea totală a sistemului.

Constanta de echilibru K_p va fi dată de relația :

$$K_p = \frac{y_R^r \cdot y_S^s}{y_A^a \cdot y_B^b} \cdot P^{\Delta n},$$

în care Δn reprezintă numărul de moli ai produșilor de reacție minus numărul de moli ai reactanților. Raportul :

$$\frac{y_R^r \cdot y_S^s}{y_A^a \cdot y_B^b}$$

se notează cu K_y, astfel încît relația de mai sus devine :

$$K_p = K_y \cdot P^{\Delta n}.$$

În mod analog, dacă se ia în considerare relația :

$$p_i = c_i\, RT,$$

---

[1] Se reamintește că variațiile energiilor libere pot fi determinate efectuînd reacția într-un element galvanic. Entalpiile de reacție se obțin din entalpiile de formare ale participanților la reacție sau pot fi calculate pe baza naturii și numărului legăturilor dintre atomii din moleculă.

Variațiile de entropie pot fi determinate din date calorimetrice, stabilite pînă la apropierea de zero absolut și din date spectroscopice, cu ajutorul metodelor de calcul ale mecanicii statistice.

unde c_i este concentrația componentului i exprimată în moli/litru se obține :

$$K_p = \frac{c_R^r \cdot c_S^s}{c_A^a \cdot c_B^b} \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n},$$

unde K_c este constanta de echilibru exprimată în funcție de concentrații.

În cazul gazelor reale (reacții în fază gazoasă la presiuni înalte), constanta de echilibru se exprimă în funcție de fugacități (f).

În sisteme de mai mulți componenți în fază gazoasă, fugacitatea unui component se exprimă aplicînd regula Lewis și Randall :

$$f_i = y_i \cdot f_i',$$

în care :

y_i este fracția molară a componentului i;
f_i — fugacitatea componentului i în amestec;
f_i' — fugacitatea pe care ar avea-o componentul i (în stare pură) dacă s-ar găsi la presiunea la care se găsește sistemul.

Dacă, pe de altă parte, se notează cu γ_i coeficientul de activitate al componentului i la presiunea totală P a sistemului, rezultă relațiile :

$$K_f = \frac{y_R^r \cdot y_S^s}{y_A^a \cdot y_B^b} \cdot P^{\Delta n} \cdot \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_p \cdot \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_p \cdot K_\gamma .$$

Pentru sisteme de reacții în fază lichidă, legea acțiunii maselor se poate exprima, în cazul comportărilor ideale, și numai pentru soluții diluate, în funcție de concentrații:

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s}{c_A^a \cdot c_B^b} .$$

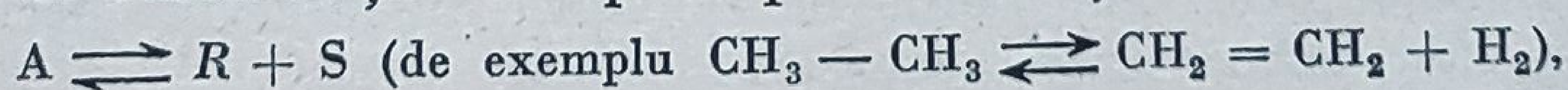
În cazul comportării ideale, constanta de echilibru se poate exprima în funcție de fracții molare :

$$K_x = \frac{x_R^r \cdot x_S^s}{x_A^a \cdot x_B^b} .$$

Pentru comportări neideale, constanta de echilibru se exprimă exact numai în funcție de activități (a) :

$$K_a = \frac{a_R^r \cdot a_S^s}{a_A^a \cdot a_B^b} .$$

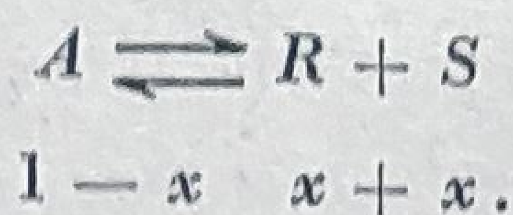
Luînd în considerație un tip simplu de reacție :



$A \rightleftarrows R + S$ (de exemplu $CH_3 - CH_3 \rightleftarrows CH_2 = CH_2 + H_2$),

presupunem că reactantul și produșii se comportă ca gaze ideale (presupunere acceptabilă la presiuni joase și temperaturi ridicate). Pentru a calcula conversia, este convenabil să se exprime constanta de echilibru în funcție de presiuni

parțiale și pe acestea în funcție de conversie. Admițînd că inițial s-a plecat de la 1 mol component A și notînd conversia cu x, vom avea la echilibru :



$$A \rightleftharpoons R + S$$
$$1 - x \quad x + x.$$

Număr total de moli : $1 - x + x + x = 1 + x$.
Fracțiile molare ale celor trei componente, cît și presiunile parțiale, vor fi (P = pres. totală a sistemului).

	Fracție molară	Presiune parțială
A	$\frac{1-x}{1+x}$	$p_a = \frac{P(1-x)}{1+x}$
R	$\frac{x}{1+x}$	$p_r = \frac{Px}{1+x}$
S	$\frac{x}{1+x}$	$p_s = \frac{Px}{1+x}$

$$\text{iar } K_p = \frac{P \cdot \frac{x}{1+x} \cdot P \frac{x}{1+x}}{\frac{P(1-x)}{1+x}} = P \frac{x^2}{1-x^2}$$

$$\text{de unde } x \text{ (conversia)} = \sqrt{\frac{K_p}{P + K_p}}.$$

La abateri de la comportarea ideală, după cum s-a arătat mai sus, constanta de echilibru se exprimă în termeni de fugacitate (K_f). În acest caz, este necesar a se calcula factorul de corecție K_γ cu ajutorul coeficienților de activitate care se iau din diagramele de fugacitate.

Dăm mai jos un alt exemplu de calcul al compoziției de echilibru, pentru o reacție de tipul general $A \rightarrow R + S$, în care, însă, unul din produșii de reacție este solid, și anume în cazul uneia din reacțiile extrem de importante pentru industria petrochimică, de descompunere termică a metanului $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$.

Dacă relația $\Delta Z^\circ_{298} = - RT \ln K$ se trece la logaritmi zecimali și se înlocuiește R cu valoarea lui 1,987 cal/g mol, se obține următoarea relație pentru energia liberă de reacție standard :

$$\Delta Z^\circ_{298} = - 1{,}364 \log K \cdot \text{kcal/mol}.$$

Reacția menționată se referă însă la un echilibru eterogen, datorită depunerii de carbon și în expresia constantei de echilibru nu intervine decît presiunea parțială sau concentrația fazei gazoase[1].

[1] Presiunea parțială a fazei solide este egală, în acest caz, cu tensiunea de sublimare a carbonului și este constantă, avînd o valoare foarte mică, independentă de cantitatea existentă de carbon solid.

Constanta de echilibru, în funcție de presiuni parțiale, va fi deci :

$$K_p = \frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}}.$$

În cazul particular cînd $\Delta Z° = 0$, K_p fiind egal cu 1, se va obține :

$$\frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}} = 1. \tag{1}$$

Cînd se lucrează la presiunea atmosferică, există pe de altă parte relația $p_{H_2} + p_{CH_4} = 1$; suma presiunilor parțiale trebuind să fie egală cu presiunea totală și înlocuind p_{CH_4} cu valoarea sa, dedusă din ecuația (1), $p_{CH_4} = p^2_{H_2}$ se va obține :

$$p^2_{H_2} + p_{H_2} - 1 = 0.$$

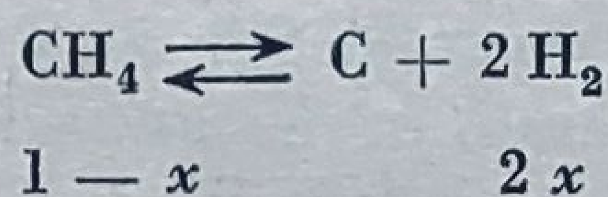
Numai una dintre rădăcinile acestei ecuații are semnificație fizică (cealaltă conducînd la o presiune negativă) :

$$p_{H_2} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = \frac{1,236}{2} = 0,618$$

de unde $p_{CH_4} = 0,382$.

Prin urmare, la temperatura de 552°C, la care $\Delta Z° = 0$, compoziția procentuală a amestecului la echilibru va fi 61,8% H_2 și 38,2% CH_4.

Exprimarea cantităților de substanțe la echilibru se face în general prin fracțiunea reacționată x din unul din reactanți. În aceeași reacție de mai sus, dacă se presupune că s-a plecat de la 1 mol metan și la echilibru a reacționat fracțiunea x, se obțin $2x$ moli H_2 și $1 - x$ moli metan :



$$\underset{1-x}{CH_4} \rightleftarrows C + \underset{2x}{2H_2}$$

Numărul total de moli existenți în sistem va fi : $2x + 1 - x = 1 + x$, iar fracțiunile molare :

$$y_{H_2} = \frac{2x}{1+x} \text{ și } y_{CH_4} = \frac{1-x}{1+x}.$$

Considerînd presiunea totală egală cu P, presiunile parțiale vor fi :

$$p_{H_2} = \frac{2x}{1+x} P \text{ și } p_{CH_4} = \frac{1-x}{1+x} P,$$

iar K_p :

$$K_p = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2 \cdot P^2}{\frac{1-x}{1+x} P} = \frac{4x^2}{1-x^2} P$$

la 552°C, $K_p = 1$ și considerînd $P = 1$:

$\frac{4x^2}{1 - x^2} = 1$ sau $5x^2 = 1$, de unde $x = 0{,}446$ moli H_2, iar $2x = 0{,}892$. Numărul total de moli $= 0{,}446 + 1 = 1{,}446$.

$$y_{H_2} = \frac{2x}{1 + x} = \frac{0{,}892}{1{,}446} = 0{,}6168\ ;$$

$$y_{CH_4} = \frac{1 - x}{1 + x} = \frac{1 - 0{,}446}{1{,}446} = 0{,}3832\,.$$

În această reacție, conversia la 552°C, la echilibru va fi de 44,6% metan descompus, obținîndu-se un amestec care conține 61,6% H_2 și 38,32% CH_4 netransformat.

În același mod, din valorile energiei libere pentru diferite temperaturi, s-au calculat compozițiile de echilibru corespunzătoare: pentru 1 000°C, unde $\Delta Z° = -11{,}6$ kcal/mol, compoziția de echilibru este 98,20% H_2 și 1,80% CH_4, iar pentru 1 200°C, unde $\Delta Z° = -16{,}8$ kcal/mol, compoziția de echilibru este 98,3% H_2 și 1,7% CH_4. Variația compoziției de echilibru cu presiunea se calculează în modul următor:

Considerînd, de exemplu: $P = 0{,}5$ at și $K_p = 1$,

$$K_p = \frac{p^2_{H_2}}{p_{CH_4}} = \frac{4x^2}{1 - x^2} \cdot 0{,}5 = 1,$$

de unde

$$2x^2 + x^2 - 1 = 0;\ x = 0{,}575,$$

iar numărul total de moli va fi:

$$1 + x = 1{,}575;\ P_{H_2} = 0{,}73 \times 0{,}5 = 0{,}365 \text{ at};\ P_{CH_4} = 0{,}27 \times 0{,}5 = 0{,}135 \text{ at}.$$

Compoziția amestecului obținut la 0,5 at și la 552°C va fi deci 73,0% H_2 și 27,0% CH_4, gradul de conversie a metanului fiind, în acest caz, de 57,5%.

Pentru $P = 0{,}1$ at, $K_p = \frac{4x^2}{1 - x^2} \cdot 0{,}1 = 1$, de unde $1{,}4x^2 = 1$ și $x = 0{,}845$

$$P_{H_2} = 0{,}0916;\ P_{CH_4} = 0{,}0083.$$

La o zecime de atmosferă și la 552°C, compoziția de echilibru va fi deci 91,6% hidrogen și 8,4% metan, cu o conversie a metanului de 84%.

În cazul reacțiilor de oxidare și de clorurare a metanului, dată fiind valoarea negativă ridicată a energiei libere a acestor reacții, constanta de echilibru este foarte mare (aproximativ 10^{19} pentru reacția de oxidare și 10^{63} pentru reacția de clorurare la 25°C), astfel încît gradul de conversie teoretic este și el foarte mare (practic 100%).

Calculul compoziției de echilibru în cazul unei reacții izoterme în fază lichidă de tipul: $A + B \rightleftharpoons R + S$. Exemplul cel mai cunoscut este reacția — aplicată în industrie — de formare a acetatului de etil prin esterificarea acidului acetic cu alcool etilic:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Se presupune că, la început, s-a pornit reacția de la 1 mol acid acetic și 1 mol alcool (concentrația acetatului de etil și a apei fiind inițial 0).

După timpul necesar stabilirii echilibrului, se vor forma α moli ester și α moli apă, rămînînd 1 — α moli acid acetic și 1 — α moli alcool :



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Legea acțiunii maselor, exprimată în funcție de fracții molare, este :

$$\frac{X_{CH_3COOC_2H_5} \cdot X_{H_2O}}{X_{CH_3COOH} \cdot X_{C_2H_5OH}} = K_x,$$

numărul total de moli fiind :

$$1 - \alpha + 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 2.$$

Fracțiunile molare $\left(\frac{\text{număr de moli}}{\text{număr total de moli}}\right)$ ale celor patru componente ale echilibrului vor fi :

$$X_{CH_3COOC_2H_5} = \frac{\alpha}{2};$$

$$X_{H_2O} = \frac{\alpha}{2};$$

$$X_{CH_3COOH} = \frac{1-\alpha}{2};$$

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{1-\alpha}{2}.$$

Legea acțiunii maselor se va scrie în acest caz :

$$\frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2}}{\frac{1-\alpha}{2} \cdot \frac{1-\alpha}{2}} = K_x,$$

de unde

$$K_x = \frac{\alpha^2}{1 - 2\alpha + \alpha^2}.$$

În cazul acestui tip de reacție, la care numărul de moli ai reactanților este egal cu numărul de moli ai produșilor :

$$K_x = \frac{\frac{n_{ester}}{\Sigma_n} \cdot \frac{n_{apă}}{\Sigma_n}}{\frac{n_{acid}}{\Sigma_n} \cdot \frac{n_{alcool}}{\Sigma_n}} = \frac{n_{ester} \cdot n_{apă}}{n_{acid} \cdot n_{alcool}}.$$

Aceste relații permit fie calculul numărului de moli la echilibru, în cazul cînd se cunoaște K_x, fie calculul constantei în echilibru K_x, cînd numărul de moli a fost determinat experimental.

Se presupune că, la început, s-a pornit reacția de la 1 mol acid acetic și 1 mol alcool (concentrația acetatului de etil și a apei fiind inițial 0).

După timpul necesar stabilirii echilibrului, se vor forma α moli ester și α moli apă, rămînînd $1-\alpha$ moli acid acetic și $1-\alpha$ moli alcool:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Legea acțiunii maselor, exprimată în funcție de fracții molare, este:

$$\frac{X_{CH_3COOC_2H_5} \cdot X_{H_2O}}{X_{CH_3COOH} \cdot X_{C_2H_5OH}} = K_x,$$

numărul total de moli fiind:

$$1-\alpha+1-\alpha+\alpha+\alpha = 2.$$

Fracțiunile molare $\left(\frac{\text{număr de moli}}{\text{număr total de moli}}\right)$ ale celor patru componente ale echilibrului vor fi:

$$X_{CH_3COOC_2H_5} = \frac{\alpha}{2};$$

$$X_{H_2O} = \frac{\alpha}{2};$$

$$X_{CH_3COOH} = \frac{1-\alpha}{2};$$

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{1-\alpha}{2}.$$

Legea acțiunii maselor se va scrie în acest caz:

$$\frac{\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\alpha}{2}}{\frac{1-\alpha}{2} \cdot \frac{1-\alpha}{2}} = K_x,$$

de unde

$$K_x = \frac{\alpha^2}{1-2\alpha+\alpha^2}.$$

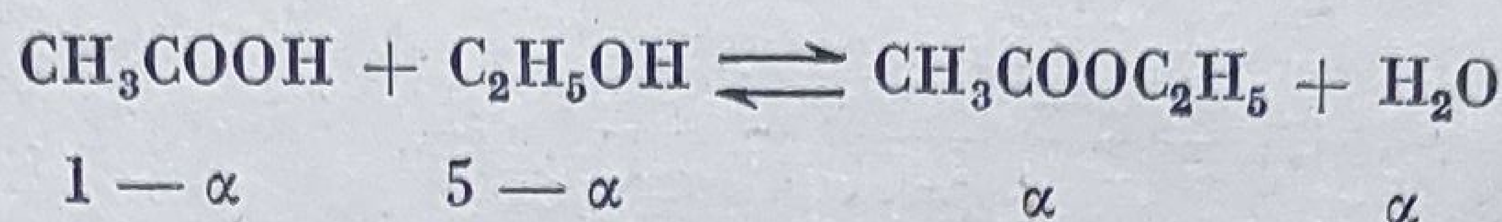
În cazul acestui tip de reacție, la care numărul de moli ai reactanților este egal cu numărul de moli ai produșilor:

$$K_x = \frac{\frac{n_{ester}}{\Sigma_n} \cdot \frac{n_{apă}}{\Sigma_n}}{\frac{n_{acid}}{\Sigma_n} \cdot \frac{n_{alcool}}{\Sigma_n}} = \frac{n_{ester} \cdot n_{apă}}{n_{acid} \cdot n_{alcool}}.$$

Aceste relații permit fie calculul numărului de moli la echilibru, în cazul cînd se cunoaște K_x, fie calculul constantei în echilibru K_x, cînd numărul de moli a fost determinat experimental.

Analizîndu-se amestecurile de reacție, s-a constatat experimental că, la echilibru, se formează 0,665 moli ester (conversie 66,5%). Deci $n_{CH_3COOC_2H_5}$ fiind egal cu 0,665, și $n_{H_2O} = 0,665$; $n_{CH_3COOH} = 1 - \alpha = 1 - 0,665 = 0,335$; $n_{C_2H_5OH} = 0,335$, iar $K_x = \frac{0,665 \cdot 0,665}{0,335 \cdot 0,335} = 3,9$ (la 155°C).

Modificarea raportului molar al reactanților determină și schimbarea raportului molar la produși. Astfel, dacă se vor lua 5 moli de alcool în loc de unul:



$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

$$1-\alpha \qquad 5-\alpha \qquad \alpha \qquad \alpha$$

$$K_x = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)(5-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 6\alpha + 5},$$

K_x fiind egal cu 3,9 și trebuind să rămînă constant:

$$\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 6\alpha + 5} = 3,9, \text{ de unde: } 2,9\,\alpha^2 - 23,4\,\alpha + 19,5 = 0$$

$$\alpha = \frac{23,4 \sqrt{(23,4)^2 - 4 \cdot 19,5 \cdot 2,9}}{2 \cdot 2,9} = 0,945. \text{ Conversia este de } 94,5\,\%.$$

Mărirea numărului inițial de moli de alcool determină deci creșterea conversiei în ester, în raport cu acidul, la 94,5%, cu aproape 30% mai mult decît atunci cînd reacția pornește inițial, în proporții stoechiometrice. Numărul de moli de acid și de alcool rămași va fi, conform legii acțiunii maselor:

$$n_{CH_3COOH} = 1 - 0,945 = 0,055 \text{ moli};$$

$$n_{C_2H_5OH} = 5 - 0,945 = 4,055 \text{ moli}.$$

Astfel, se obține o transformare aproape completă a acidului acetic, a cărui recuperare, în cazul unei conversii de numai 66%, ar fi fost mai dificilă, pe cînd recuperarea celor 4 moli de alcool în exces și reintroducerea lor în fabricație sînt mult mai ușoare. În unele cazuri este mai avantajos să se lucreze cu exces de acid, pentru a obține o conversie ridicată a unui alcool mai greu accesibil decît acidul. Deplasarea echilibrului se poate obține și prin eliminarea uneia dintre componente. De exemplu, eliminarea apei cu ajutorul unui agent deshidratant sau prin distilare azeotropă va provoca creșterea fracției molare a esterului de la numărător și, implicit, creșterea conversiei, pentru a menține raportul constant. Schimbarea oricăreia dintre variabilele care determină echilibrul provoacă deplasarea echilibrului în sensul în care reacția tinde să se opună schimbării introduse (conform principiului lui Le Chatelier).

Creșterea temperaturii, în cazul reacțiilor exoterme, va provoca o scădere a constantei de echilibru și deci o micșorare a conversiei. În cazul reacțiilor endoterme, creșterea temperaturii va mări constanta de echilibru și deci conversia.

În cazul reacțiilor în fază gazoasă, influența presiunii depinde de variația numărului de moli din reacție și de valorile coeficienților de activitate ai reactanților și ai produșilor de reacție.

Cînd numărul de moli ai reactanților este egal cu numărul de moli ai produșilor, influența presiunii nu va depinde decît de factorul de compresibilitate.

În cazul reacțiilor care se produc cu o scădere a numărului de moli (cu descreșterea volumului), creșterea presiunii va mări conversia, iar în cazul reacțiilor care au loc cu o creștere a numărului de moli, ridicarea presiunii va avea un efect defavorabil, micșorînd conversia.

Diluarea reactanților are același efect ca și scăderea presiunii.

În cazul echilibrelor în sisteme eterogene gaz-lichid, gaz-solid, lichid-solid, activitățile componentelor solide și lichide, exprimate în presiuni parțiale, sînt egale cu tensiunile de vapori sau cu tensiunile de sublimare la temperatura dată. Compoziția fazelor se determină, în acest caz, considerînd constante activitățile substanțelor solide din expresia legii acțiunii maselor, iar starea de echilibru între faze este determinată de regula fazelor.

Un criteriu de apreciere, deosebit de util, a performanței obținute într-o anume instalație este calculul raportului dintre constanta de echilibru a reacției pe baza rezultatelor experimentale ($K_{exp.}$) și constanta de echilibru calculată pe baza datelor termodinamice ($K_{term.}$).

Acest raport este mai mic sau cel mult egal cu unitatea:

$$\frac{K_{exp.}}{K_{term.}} \leqslant 1.$$

Cu cît raportul acesta este mai aproape de unitate, cu atît procedeul aplicat este mai bun.

Atingerea valorii maxime, pentru acest raport, este în funcție însă, așa cum se știe, în mare măsură de factori cinetici.

O metodă rapidă de calcul al conversiilor de echilibru pentru o serie de reacții de tipuri diferite și rezultatul calculului conversiilor pentru unele reacții tip, aplicate în tehnologia petrochimică, în faza vapori și în fază lichidă sînt indicate în literatură recent[1].

Date cinetice[2]. Studiul cineticii proceselor chimice aplicate industrial este extrem de important pentru un inginer tehnolog, atît pentru că îi permite stabilirea condițiilor optime de operare (din punct de vedere tehnic, economic și al securității muncii), cît și pentru că îi furnizează unele date esențiale calculelor de proiectare a reactoarelor. Deși cunoașterea vitezei reacțiilor chimice este mai importantă, pentru un inginer, decît cunoașterea mecanismului lor, totuși cunoașterea și a acestuia din urmă permite, de foarte multe ori, realizarea unor ameliorări remarcabile ale procesului tehnologic (un exemplu clasic sînt procesele de polimerizare).

Reamintim statuarea fundamentală a cineticii chimice: „viteza de reacție este proporțională cu concentrația reactanților“, statuare care este bazată pe observații și are un caracter empiric[3]. Astfel pentru reacția: $A + B \rightleftharpoons C + D$, viteza reacției r este uneori dată de relația clasică: $r = k \cdot [A] \cdot [B]$.

---

[1] H. Mauras, *Tabele pentru calcul direct al constantelor de echilibru*, Masson, Paris (1961).

[2] V. N. Kondratiev, *Cinetica reacțiilor chimice în faza gazoasă*, Editura Acad. de Științe a U.R.S.S., Moscova (1958).

A. Frost, R. Pearson, *Cinetică și mecanism*, J. Willey (1958), NewYork.

E. Moelwyn-Hughes, *Cinetica reacțiilor în soluție*, Oxford (1946).

[3] Totuși, s-au făcut progrese mari în stabilirea unei teorii a „vitezei absolute“ de reacție.

H. S. Gladstone, K. Laidler, H. Eyring, *Teoria vitezei de reacție*, Mc Graw Hill, NewYork (1941).

În cazul reacțiilor care se produc cu o scădere a numărului de moli (cu descreșterea volumului), creșterea presiunii va mări conversia, iar în cazul reacțiilor care au loc cu o creștere a numărului de moli, ridicarea presiunii va avea un efect defavorabil, micșorînd conversia.

Diluarea reactanților are același efect ca și scăderea presiunii.

În cazul echilibrelor în sisteme eterogene gaz-lichid, gaz-solid, lichid-solid, activitățile componentelor solide și lichide, exprimate în presiuni parțiale, sînt egale cu tensiunile de vapori sau cu tensiunile de sublimare la temperatura dată. Compoziția fazelor se determină, în acest caz, considerînd constante activitățile substanțelor solide din expresia legii acțiunii maselor, iar starea de echilibru între faze este determinată de regula fazelor.

Un criteriu de apreciere, deosebit de util, a performanței obținute într-o anume instalație este calculul raportului dintre constanta de echilibru a reacției pe baza rezultatelor experimentale ($K_{exp.}$) și constanta de echilibru calculată pe baza datelor termodinamice ($K_{term.}$).

Acest raport este mai mic sau cel mult egal cu unitatea :

$$\frac{K_{exp.}}{K_{term.}} \leqslant 1.$$

Cu cît raportul acesta este mai aproape de unitate, cu atît procedeul aplicat este mai bun.

Atingerea valorii maxime, pentru acest raport, este în funcție însă, așa cum se știe, în mare măsură de factori cinetici.

O metodă rapidă de calcul al conversiilor de echilibru pentru o serie de reacții de tipuri diferite și rezultatul calculului conversiilor pentru unele reacții tip, aplicate în tehnologia petrochimică, în faza vapori și în fază lichidă sînt indicate în literatură recent[1].

Date cinetice[2]. Studiul cineticii proceselor chimice aplicate industrial este extrem de important pentru un inginer tehnolog, atît pentru că îi permite stabilirea condițiilor optime de operare (din punct de vedere tehnic, economic și al securității muncii), cît și pentru că îi furnizează unele date esențiale calculelor de proiectare a reactoarelor. Deși cunoașterea vitezei reacțiilor chimice este mai importantă, pentru un inginer, decît cunoașterea mecanismului lor, totuși cunoașterea și a acestuia din urmă permite, de foarte multe ori, realizarea unor ameliorări remarcabile ale procesului tehnologic (un exemplu clasic sînt procesele de polimerizare).

Reamintim statuarea fundamentală a cineticii chimice : „viteza de reacție este proporțională cu concentrația reactanților", statuare care este bazată pe observații și are un caracter empiric[3]. Astfel pentru reacția : $A + B \rightleftharpoons C + D$, viteza reacției r este uneori dată de relația clasică : $r = k \cdot [A] \cdot [B]$.

---

[1] H. Mauras, *Tabele pentru calcul direct al constantelor de echilibru*, Masson, Paris (1961).

[2] V. N. Kondratiev, *Cinetica reacțiilor chimice în faza gazoasă*, Editura Acad. de Științe a U.R.S.S., Moscova (1958).

A. Frost, R. Pearson, *Cinetică și mecanism*, J. Willey (1958), NewYork.

E. Moelwyn-Hughes, *Cinetica reacțiilor în soluție*, Oxford (1946).

[3] Totuși, s-au făcut progrese mari în stabilirea unei teorii a „vitezei absolute" de reacție.

H. S. Gladstone, K. Laidler, H. Eyring, *Teoria vitezei de reacție*, Mc Graw Hill, NewYork (1941).

Reamintim mai departe că din punct de vedere *cinetic* reacțiile se clasifică după *ordinul* reacției, adică după *numărul de molecule a căror concentrație determină viteza* reacției, și că din punct de vedere al mecanismului se clasifică, în primă aproximație, în reacții *izolate*, reacții *paralele* și reacții *succesive*.

Viteza unei reacții de tipul celei de mai sus poate fi, astfel, funcție de concentrația unuia sau a mai multor reactanți :

$$r = k_1 \cdot [A]$$

sau :

$$r = k_2 \cdot [A]\,[B].$$

Reacția este de ordinul I față de reactantul A sau față de reactantul B, dar de ordinul II global.

Constanta de viteză a reacției, sau viteza specifică k, este viteza reacției atunci cînd concentrațiile reactanților sînt egale cu unitatea și este o mărime care permite compararea vitezelor diferitelor reacții.

Pentru reacțiile de ordinul I, unitățile de măsură ale lui k sînt s^{-1}, iar pentru reacțiile de ordinul II $(l)^{+1}$, $(\text{moli g})^{-1}\,(s)^{-1}$. Dacă ordinul unei reacții este a în raport cu reactantul A și b, în raport cu reactantul B, viteza de reacție este dată de relația : $r = k_{a+b} \cdot [A]^a \cdot [B]^b$.

Viteza reacțiilor se măsoară în unități de masă sau în moli (grame sau kilomoli) produs reacționat (sau obținut) în unitatea de timp (secunde, minute, ore), pe unitatea de volum spațiu de reacție (sau volum amestec de reactanți, sau volum catalizator, exprimat în litri sau în metri cubi).

Variația vitezei de reacție cu timpul poate fi reprezentată (fig. 3) printr-o curbă, în care valoarea vitezei tinde asimptotic către zero (în apropiere de echilibru).

În anumite condiții de lucru, de exemplu în prezența catalizatorilor, echilibrul poate fi atins la timpuri finite (curba punctată).

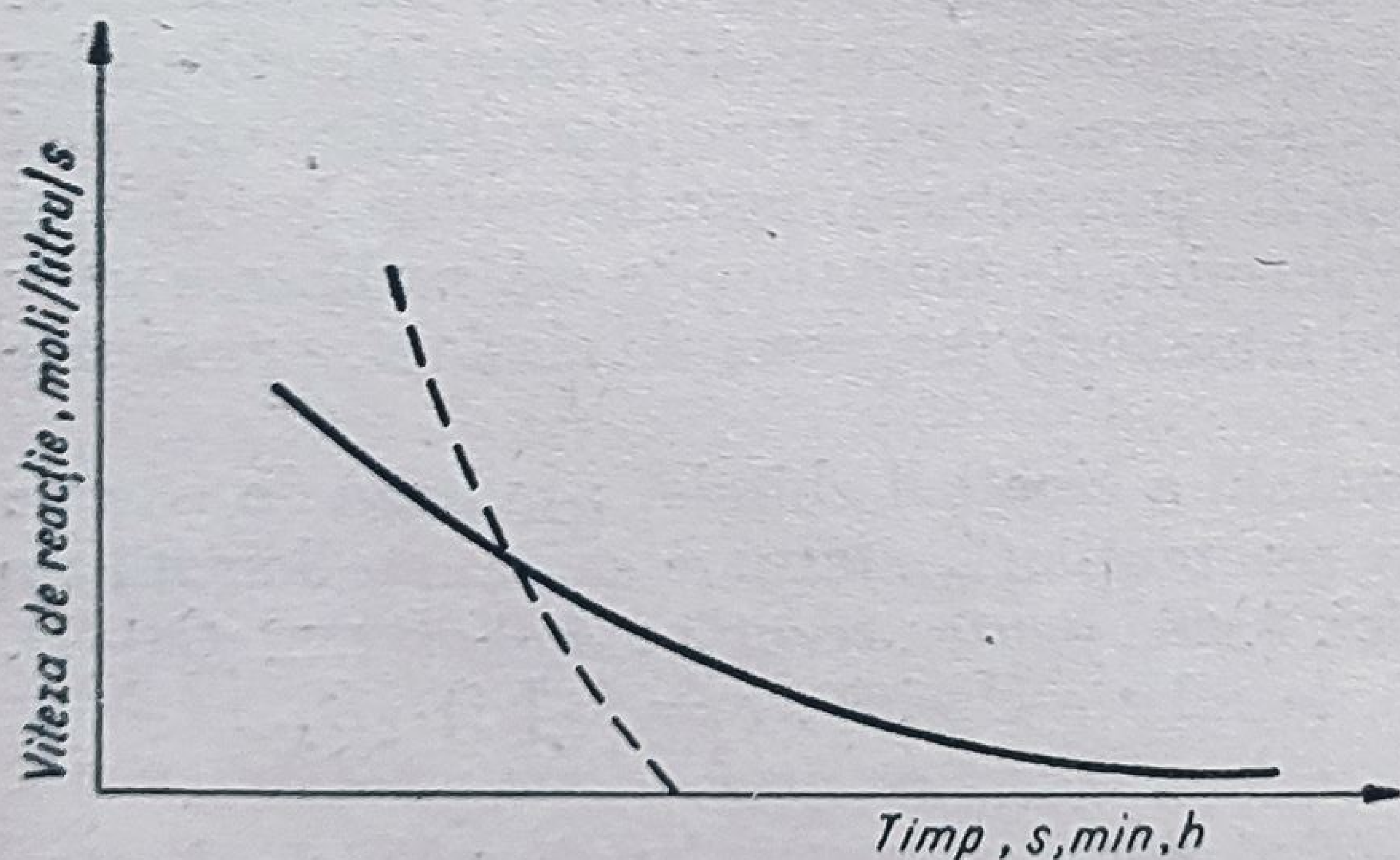


Fig. 3. Variația vitezei de reacție cu timpul.

Viteza unei reacții poate fi însă exprimată prin valoarea raportului dintre variația concentrației dc a unuia din reactanți și variația timpului dt, adică prin derivata $\frac{dc}{dt}$. În cazul reacției (de ordinul II) din exemplul precedent, ecuația de viteză va fi :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B].$$

În sisteme statice sub volum constant, viteza de reacție este egală cu viteza de schimbare a concentrației c cu timpul, întrucît concentrația reactantului se poate schimba numai din cauza reacției : $r = \frac{-dc}{dt}$.

În sistemele dinamice, variabila măsurabilă nu este timpul, ci volumul vasului de reacție V_R, în care circulă reactanții sau poziția lor pe parcurs față de direcția de curgere : $r = \frac{dn}{dV_R}$, în care dn este variația debitului unui produs obținut în elementul de reactor în sistemul dinamic, în stare *staționară* (deci independent de timp). Dar dn se poate înlocui cu produsul dintre debitul total de alimentare q și conversia dx (fracția de materie primă care reacționează într-un element de volum dV_R) :

$$r = \frac{q \cdot dx}{dV_R}.$$

Importanța influenței proceselor de difuziune asupra vitezei de reacție depinde de natura și numărul fazelor diferite existente în sistemul de reacție, de ordinea de mărime a valorii absolute a vitezei unei anume reacții și de modul de operare discontinuu sau continuu. Cînd această viteză este foarte mare (de exemplu în reacții ionice de neutralizare a unui acid cu o bază, în procese de descompunere explozivă sau în procese de ardere), procesele de difuzie influențează prea puțin viteza globală a reacției.

Principalele tipuri de ecuații cinetice cu ecuațiile care le reprezintă și cu unitățile de măsură ale vitezei specifice sînt date în tabela 1 (x = concentrația la timpul t a și b concentrațiile inițiale ale rectanților).

Tabela 1

Principalele tipuri de ecuații cinetice

Ordin	Ecuația chimică	Ecuație cinetică diferențiată	Ecuație cinetică integrată	k unități
0	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k$	$x = k \cdot t$	conc./timp
1	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)$	$\ln \frac{a}{a - x} = k \cdot t$	1/timp
2	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)^2$	$x/a(a - x) = k \cdot t$	1/timp · conc.
2	$A + B \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k \cdot t$	1/timp · conc.
3	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)^3$	$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a - x)^2} = k \cdot t$	1/timp · conc.^{2}
Fracționar	$A \rightarrow$ Produs	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$	$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-1)^{n-1}}\right] = k \cdot t$	1/timp·conc.$^{n-1}$

În sistemele dinamice, variabila măsurabilă nu este timpul, ci volumul vasului de reacție V_R, în care circulă reactanții sau poziția lor pe parcurs față de direcția de curgere : $r = \frac{dn}{dV_R}$, în care dn este variația debitului unui produs obținut în elementul de reactor în sistemul dinamic, în stare *staționară* (deci independent de timp). Dar dn se poate înlocui cu produsul dintre debitul total de alimentare q și conversia dx (fracția de materie primă care reacționează într-un element de volum dV_R) :

$$r = \frac{q \cdot dx}{dV_R}.$$

Importanța influenței proceselor de difuziune asupra vitezei de reacție depinde de natura și numărul fazelor diferite existente în sistemul de reacție, de ordinea de mărime a valorii absolute a vitezei unei anume reacții și de modul de operare discontinuu sau continuu. Cînd această viteză este foarte mare (de exemplu în reacții ionice de neutralizare a unui acid cu o bază, în procese de descompunere explozivă sau în procese de ardere), procesele de difuzie influențează prea puțin viteza globală a reacției.

Principalele tipuri de ecuații cinetice cu ecuațiile care le reprezintă și cu unitățile de măsură ale vitezei specifice sînt date în tabela 1 (x = concentrația la timpul t a și b concentrațiile inițiale ale rectanților).

Tabela 1

Principalele tipuri de ecuații cinetice

Ordin	Ecuația chimică	Ecuație cinetică diferențiată	Ecuație cinetică integrată	k unități
0	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k$	$x = k \cdot t$	conc./timp
1	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)$	$\ln \frac{a}{a - x} = k \cdot t$	1/timp
2	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)^2$	$x/a(a - x) = k \cdot t$	1/timp · conc.
2	$A + B \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)(b - x)$	$\frac{1}{a - b} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = k \cdot t$	1/timp · conc.
3	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)^3$	$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a - x)^2} = k \cdot t$	1/timp · conc.^{2}
Fracționar	$A \rightarrow$ Produs	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$	$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-1)^{n-1}}\right] = k \cdot t$	1/timp · conc.$^{n-1}$

În sistemele dinamice, variabila măsurabilă nu este timpul, ci volumul vasului de reacție V_R, în care circulă reactanții sau poziția lor pe parcurs față de direcția de curgere : $r = \frac{dn}{dV_R}$, în care dn este variația debitului unui produs obținut în elementul de reactor în sistemul dinamic, în stare *staționară* (deci independent de timp). Dar dn se poate înlocui cu produsul dintre debitul total de alimentare q și conversia dx (fracția de materie primă care reacționează într-un element de volum dV_R) :

$$r = \frac{q \cdot dx}{dV_R}.$$

Importanța influenței proceselor de difuziune asupra vitezei de reacție depinde de natura și numărul fazelor diferite existente în sistemul de reacție, de ordinea de mărime a valorii absolute a vitezei unei anume reacții și de modul de operare discontinuu sau continuu. Cînd această viteză este foarte mare (de exemplu în reacții ionice de neutralizare a unui acid cu o bază, în procese de descompunere explozivă sau în procese de ardere), procesele de difuzie influențează prea puțin viteza globală a reacției.

Principalele tipuri de ecuații cinetice cu ecuațiile care le reprezintă și cu unitățile de măsură ale vitezei specifice sînt date în tabela 1 (x = concentrația la timpul t a și b concentrațiile inițiale ale rectanților).

Tabela 1

Principalele tipuri de ecuații cinetice

Ordin	Ecuația chimică	Ecuație cinetică diferențiată	Ecuație cinetică integrată	k unități
0	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k$	$x = k \cdot t$	conc./timp
1	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)$	$\ln \frac{a}{a-x} = k \cdot t$	1/timp
2	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)^2$	$x/a(a - x) = k \cdot t$	1/timp · conc.
2	$A + B \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)(b - x)$	$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k \cdot t$	1/timp · conc.
3	$A \rightarrow$ Produs	$dx/dt = k(a - x)^3$	$\frac{2ax - x^2}{2a^2(a-x)^2} = k \cdot t$	1/timp · conc.^{2}
Fracționar	$A \rightarrow$ Produs	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$	$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-1)^{n-1}}\right] = k \cdot t$	1/timp · conc.$^{n-1}$

Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie nu apare în aceste relaţii decît în ceea ce priveşte valoarea constantei de viteză k, care variază în proporţii apreciabile (poate căpăta valoare dublă sau triplă pentru variaţii de circa 10°C). Pentru caracterizarea acestei influenţe se utilizează un coeficient de temperatură definit prin relaţia :

$$\frac{k_{T+10°}}{k_T} = 2...3 \text{ pentru reacţii în sistem omogen.}$$

Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie este uneori bine reprezentată prin ecuaţia clasică a lui Arrhenius :

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT}.$$

Se reaminteşte că P reprezintă un factor steric, care poate avea, uneori, valori importante în procesele chimice organice şi că Z este la concentraţii egale cu unitatea (în teoria coliziunilor) frecvenţa ciocnirilor dintre moleculele reactanţilor (circa 10^{14} s^{-1} pentru reacţii monomoleculare şi $3 \cdot 10^{11}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ pentru reacţii bimoleculare, la 25°C şi presiunea atmosferică), iar $e^{-E/RT}$ (factorul Maxwell-Boltzmann) este fracţiunea din numărul total de molecule ale reactantului care posedă o energie egală sau mai mare decît E (energia de activare = energia necesară pentru a reacţiona). E se măsoară în kcal/mol şi este un criteriu aproximativ de evaluare a ordinului de mărime al vitezei de reacţie; se calculează pe baza determinării experimentale a vitezei specifice k, la mai multe temperaturi apropiate.

Reacţiile bimoleculare cu energie de activare E sub 10 kcal/mol au viteze foarte mari, nemăsurabile, iar cele cu E peste 25 kcal/mol au viteze foarte mici. O variaţie de cîteva kilocalorii, în valoarea lui E, determină variaţii extrem de mari ale lui k, datorită relaţiei exponenţiale dintre aceste mărimi.

După R. N. Dolgov, valorile medii ale energiei de activare pentru diferite procese necatalitice variază între 30 şi 45 kcal/mol, iar pentru unele procese catalitice, între 16 şi 30 kcal/mol.

Expresia vitezei de reacţie este funcţie şi de caracteristicile sistemului de reacţie enumerate mai înainte, iar stabilirea ei constituie una din problemele cele mai importante ale cercetării tehnologice la scară de laborator, sau la scară pilot.

În marea majoritate a cazurilor se determină însă curbele conversie-timp, în condiţii cît mai apropiate de acelea care urmează a fi aplicate industrial, şi se stabilesc ecuaţiile cinetice, prin încercări succesive, ale unei relaţii arbitrare.

Viteza diverselor reacţii chimice aplicate industrial variază în limite foarte largi, de la reacţii care au loc chiar la temperatura ordinară, practic instantaneu (un mare număr de reacţii ionice), la reacţii care durează ore sau zile (de exemplu reacţia de polimerizare a butadienei, în prezenţa metalelor alcaline) şi uneori un timp mai lung.

Determinarea curbelor conversie-timp şi compararea conversiei limită, astfel stabilită, cu conversia de echilibru termodinamic posibilă în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, constituie o informaţie deosebit de preţioasă asupra posibilităţilor, interesante sau nu, din punct de vedere economic, de ameliorare a conversiei obţinute printr-un anume procedeu.

Astfel, în graficul din figura 4 se reprezintă două variații ipotetice diferite ale conversiei cu timpul și se indică conversia de echilibru termodinamic posibilă.

Curba *1* arată că se atinge conversia de echilibru termodinamic după un timp practic infinit, pe cînd curba *2*, care reprezintă conversia obținută în con-

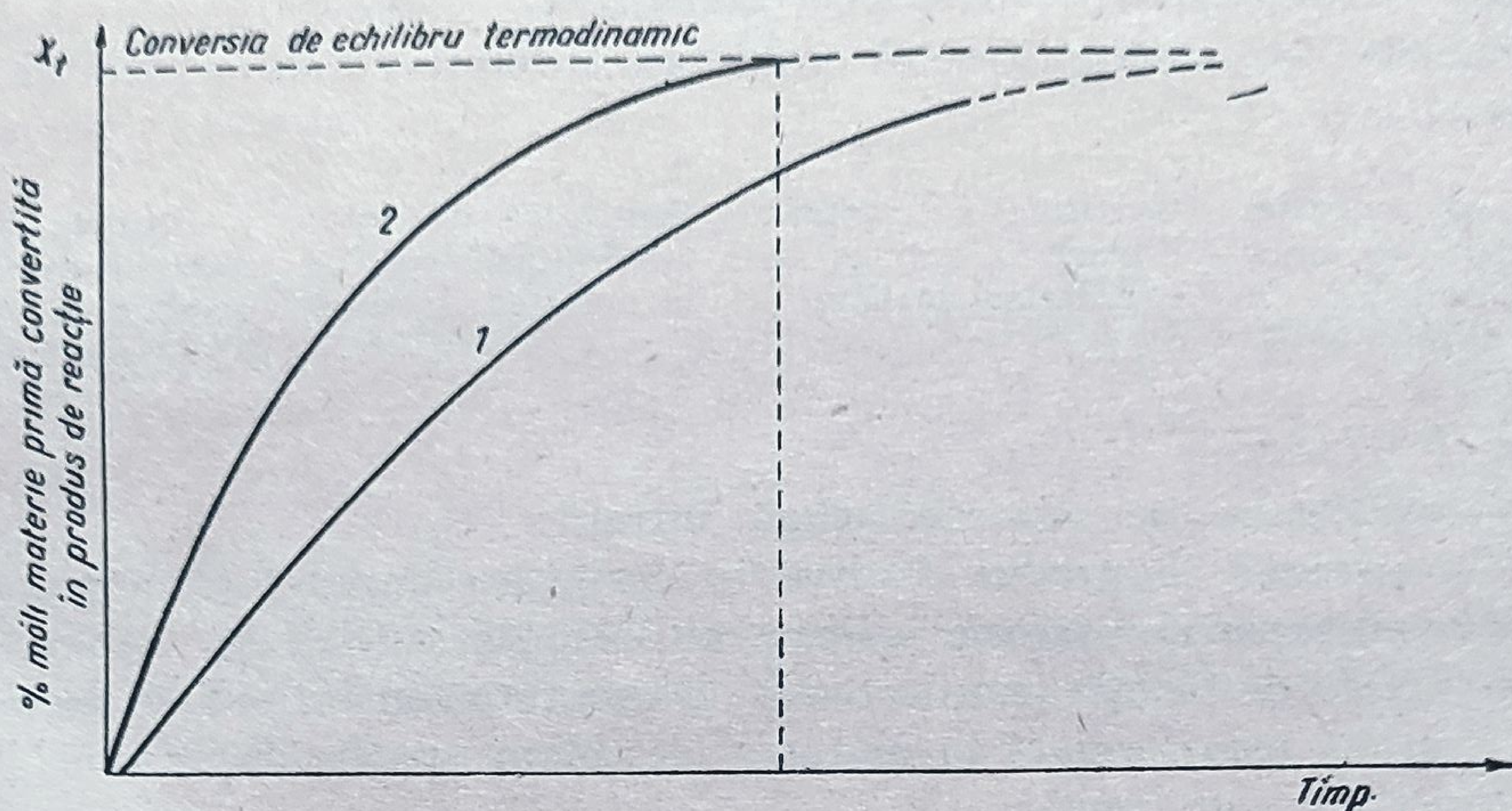


Fig. 4. Variația conversiei cu timpul cu și fără catalizator.

diții de lucru mai favorabile, de exemplu în prezența unui catalizator, arată că se obține o conversie mai apropiată de aceea termodinamic posibilă, într-un timp mult mai scurt, și că, după obținerea unei anumite conversii, prelungirea timpului de reacție aduce o creștere minimă — probabil neinteresantă — a conversiei.

Aplicarea datelor cinetice la proiectarea și operarea reactoarelor[1]. Problema principală în proiectarea reactoarelor este stabilirea unei ecuații cinetice aplicabile în condițiile de operare ale reactoarelor industriale, condiții care am văzut că sînt în funcție de un mare număr de caracteristici diferite (hidrodinamice, fizice, termodinamice, constructive etc.).

În cadrul acestui paragraf din cursul de Tehnologie petrochimică se menționează numai tipul problemelor care se pun în acest domeniu particular, astfel încît să permită documentarea pentru o eventuală orientare în aceste direcții. Un număr apreciabil de aplicații numerice de calcul al unor

---

[1] Problemele acestea sînt tratate sistematic și pe larg în următoarele lucrări de specialitate:

A. Hougen și K. Watson, *Principiile proceselor chimice*, J. Willey, New York (1959); R. Mihail, C. Cîrloganu, *Reactoare în industria chimică*, Edit. tehnică, București (1963); A. Frost, R. Pearson, *Cinetică și mecanism*, J. Willey, New York (1953); P. Trambouze, Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1960), p. 1648; J. Smith, *Cinetică în ingineria chimică*, Mc Graw Hill, Londra (1956); Th. Corrigan și Y. Earle, *Proiectarea reactoarelor simple*, Chem. Eng. 62 (1955), p. 8—12; *Proiectarea reactoarelor pentru reacții complexe*, Chem. Eng. 63 (1956), p. 1—3; *Proiectarea reactoarelor catalitice*, Chem. Eng. 63 (1956), p. 4—6; I. Braines, *Procese și aparate în industria chimică*, Edit. tehnică (1952); D. Săndulescu, Al. Huch, *Manualul inginerului chimist*, vol. IV., p. 1278, Edit. tehnică (1954).

date necesare proiectării reactoarelor pentru procese chimice se găsesc în lucrările citate mai înainte.

În primul rînd, relațiile necesare sînt funcție de sistemul de operare discontinuu, semicontinuu și continuu al reactorului și de forma lui aproximativ cilindrică, cu diverse raporturi între dimensiuni.

Metodele de calcul utilizează următoarea relație, reprezentînd bilanțul de materiale :

Variația concentrației reactantului în reactor în unitatea de timp	=	Cantitatea de reactant intrată în reactor în unitatea de timp	—	Cantitatea de reactant ieșită din reactor în unitatea de timp	—	Cantitatea de reactant convertită în reactor în unitatea de timp

Dacă se notează :

- g — cantitatea de materie primă intrată;
- x — conversia în produs de reacție dorit, la timpul t (raportul dintre cantitatea de materie primă transformată și G);
- r — viteza de reacție (cantitatea — în greutate sau în moli — de materie primă transformată în unitatea de volum spațiu de reacție V_A, în unitatea de timp);
- V_A — volumul spațiului de reacție (sau al amestecului de reactanți);
- t — timpul măsurat de la începutul reacției;
- q — debitul materiei prime (cantitatea intrată în reactor în unitatea de timp);
- V_R — volumul unui reactor care lucrează în sistem dinamic, la conversia x;
- ρ — densitatea.

Aceste mărimi se exprimă în unități C.G.S., M.K.S., sau în unități derivate din acestea.

În cazul reactoarelor care lucrează în sistem static (discontinuu), cantitatea de materie primă se introduce, în întregime, la timpul 0, iar cantitatea de materie primă rămasă la timpul t (final) se evacuează de asemenea în întregime; deci primii doi termeni din relația bilanțului de materiale de mai sus, care reprezintă viteze de transfer de masă după începerea reacției, au valoarea 0 în acest caz.

Bilanțul de materiale poate fi exprimat, în cazul acestor sisteme, în funcție de conversia x la timpul t, din relația :

$$-r\,V_A = -g\,\frac{dx}{dt}.$$

Dacă se ține seama de densitate ($g = V_A \cdot \rho$) și se integrează, relația de mai sus devine :

$$t = \int_0^{x_1} \rho\,\frac{dx}{r}.$$

În felul acesta se poate analiza, separat de factorii caracteristici procesului chimic, influența diferitelor posibilități de alegere a timpului de reacție și a cantității reactantului, pentru a obține o anume capacitate de producție propusă.

În cazul reactoarelor care lucrează în sistem dinamic, unde se utilizează drept variabilă volumul reactorului V_R în locul timpului, expresia bilanțului de materiale devine :

$$q\, dx = r \cdot d\, V_R.$$

Ținînd seamă că debitul q este constant, se obține prin integrare :

$$\frac{V_R}{q} = \int_0^x \frac{dx}{r}.$$

Metodele de calcul sînt diferite pentru reactoare izoterme, adiabatice, neizoterme și neadiabatice și se deosebesc prin modul de a obține valoarea integralei $\int_0^x \frac{dx}{r}$.

Pentru reactoare izoterme, valorile vitezei r pot fi calculate prin reprezentarea variației conversiei x în funcție de $1/r$ și poate fi determinată grafic suprafața corespunzătoare unei anume conversii $\left(\text{egală cu } \int_0^x \frac{d_x}{r}\right)$.

În cazul reactoarelor adiabatice trebuie să se stabilească o relație între conversie și temperatură, pe baza bilanțului caloric $[x = f\ (T)]$.

În cazul reacțiilor neadiabatice și neizoterme, nu se cunosc relații directe între conversie și temperatură și se caută stabilirea unei relații între cantitatea de căldură transferată și dimensiunile (lungimea) reactoarelor.

În cazul reacțiilor catalitice trebuie să se țină seama de fenomenele de adsorbție și absorbție, ceea ce pune, de multe ori, problema evaluării unor termeni care nu pot fi măsurați experimental. Cu ajutorul unor ipoteze de simplificare în care se admite, de exemplu, că o singură treaptă intermediară a procesului global este determinantă din punct de vedere cinetic și că valorile vitezei specifice și constantei de echilibru sînt independente de presiunea totală, se pot stabili ecuații utilizabile și în aceste cazuri.

De remarcat analogia acestei expresii cu aceea care reprezintă transferul de căldură :

$$\frac{S}{q} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{c_p\, dt}{K \cdot \Delta t},$$

în care :

S este suprafața necesară transferului de căldură;
q — debitul de fluid printr-un schimbător de căldură;
K — coeficientul de transmisie a căldurii.

În felul acesta se poate analiza, separat de factorii caracteristici procesului chimic, influenţa diferitelor posibilităţi de alegere a timpului de reacţie şi a cantităţii reactantului, pentru a obţine o anume capacitate de producţie propusă.

În cazul reactoarelor care lucrează în sistem dinamic, unde se utilizează drept variabilă volumul reactorului V_R în locul timpului, expresia bilanţului de materiale devine:

$$q\ dx = r \cdot d\ V_R.$$

Ţinînd seamă că debitul q este constant, se obţine prin integrare:

$$\frac{V_R}{q} = \int_0^x \frac{dx}{r}.$$

Metodele de calcul sînt diferite pentru reactoare izoterme, adiabatice, neizoterme şi neadiabatice şi se deosebesc prin modul de a obţine valoarea integralei $\int_0^x \frac{dx}{r}$.

Pentru reactoare izoterme, valorile vitezei r pot fi calculate prin reprezentarea variaţiei conversiei x în funcţie de $1/r$ şi poate fi determinată grafic suprafaţa corespunzătoare unei anume conversii $\left(\text{egală cu} \int_0^x \frac{d_x}{r}\right)$.

În cazul reactoarelor adiabatice trebuie să se stabilească o relaţie între conversie şi temperatură, pe baza bilanţului caloric [$x = f\ (T)$].

În cazul reacţiilor neadiabatice şi neizoterme, nu se cunosc relaţii directe între conversie şi temperatură şi se caută stabilirea unei relaţii între cantitatea de căldură transferată şi dimensiunile (lungimea) reactoarelor.

În cazul reacţiilor catalitice trebuie să se ţină seama de fenomenele de adsorbţie şi absorbţie, ceea ce pune, de multe ori, problema evaluării unor termeni care nu pot fi măsuraţi experimental. Cu ajutorul unor ipoteze de simplificare în care se admite, de exemplu, că o singură treaptă intermediară a procesului global este determinantă din punct de vedere cinetic şi că valorile vitezei specifice şi constantei de echilibru sînt independente de presiunea totală, se pot stabili ecuaţii utilizabile şi în aceste cazuri.

De remarcat analogia acestei expresii cu aceea care reprezintă transferul de căldură:

$$\frac{S}{q} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{c_p\ dt}{K \cdot \Delta t},$$

în care:

S este suprafaţa necesară transferului de căldură;
q — debitul de fluid printr-un schimbător de căldură;
K — coeficientul de transmisie a căldurii.

Analogia se oprește însă la posibilitățile, cu mult mai complicate, de evaluare a vitezei de reacție r, față de acelea mai simple de evaluare a coeficienților de transfer caloric.

Principalele date de caracterizare ale proceselor tehnologice. [1] Metodele de calcul menționate, împreună cu metodele experimentale, permit să se determine ordinul de mărime al temperaturii, al presiunii și al randamentului maxim al unui proces chimic, cum și compoziția amestecului de reacție, rezultat după un anumit timp. Aplicarea în industrie a acestor rezultate este funcție de posibilitățile de a realiza, în instalații mari, temperaturile și presiunile stabilite și, pe de altă parte, de considerente economice care, printre altele, depind de randament, de conversie și de durata procesului. Dintre cele mai înalte temperaturi întrebuințate în industria chimică organică, unele sînt în jurul a 1 400°C (fabricarea acetilenei din metan), cele mai joase în jurul a —180...—200°C (separarea etenei din gazele de cocserie sau din gazele de cracare). Cele mai înalte presiuni utilizate în industrie, în tehnologia chimică organică, variază între 1 000 și 2 000 at (polimerizarea etenei), iar cele mai joase ating circa 10^{-3} mm Hg (fabricarea penicilinei).

Este evident că aceste condiții extreme nu se pot realiza decît în cazuri excepționale.

În general, aparatura pentru temperaturi care depășesc 600—700°C și pentru presiuni mai mari decît 500 at este mai greu de realizat.

Randamentul, conversia și durata proceselor aplicate în industrie au valori foarte diferite, după considerentele economice specifice fiecărei fabricații.

O problemă importantă este realizarea, în instalația industrială, a contactului între reactanți și a transferului de căldură, la fabricațiile continue, în care reactanții sînt în mișcare.

În cazul reacțiilor realizate în sistem dinamic — eterogen sau omogen —, catalitic sau necatalitic, în fază gazoasă, lichidă sau în prezența mai multor faze — timpul de contact real între reactanții în zona de reacție — timpul de „ședere" (de rezidență) — este foarte greu de stabilit și se utilizează în acest scop mărimi convenționale, ca viteza spațială și timp de contact, care nu au întotdeauna o semnificație fizică clară.

Se numește viteză spațială v_s raportul dintre debitul q și volumul spațiului de reacție V_R.

Debitul q se poate exprima prin volumul sau masa de reactant (gaze, vapori, lichid, suspensii) care trece prin spațiul de reacție în unitatea de timp. Pentru a putea utiliza relația :

$$\frac{V_R}{q} = \int_0^x \frac{dx}{r},$$

în care intră volumul reactorului, se exprimă debitul în volume, notîndu-se cu V_m volumul unui mol de materie primă.

---

[1] K. Schoenemann, *Génie chimique* (1960), pp. 24, 161;
C. Boelhouwer, D. Huiber, H. Waterman, *Génie chimique* (1961), p. 50; M. Gardy, *ibid.* (1958), p. 166; Van Krevelen, *ibid.* (1960), p. 112; P. Trambouze, Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1960), p. 1648.

Viteza spațială va fi dată de raportul $v_s = \frac{q V_m}{V_R}$ și este denumită frecvent viteză volumară.

La valori mari ale vitezei spațiale, pentru un același volum de reactor, corespund valori foarte mici ale raportului $\frac{V_R}{q}$ și deci unor valori mici ale conversiei x dată de integrala din membrul doi al ecuației vitezei de reacție, în sistem dinamic.

Posibilitatea de realizare a unor conversii interesante economic, cu viteze spațiale mari (caracterizate prin „producție specifică“), permite întrebuințarea unor reactoare de volume, uneori, foarte mici (de exemplu cracarea metanului în arc electric, acid cianhidric din metan, în prezența catalizatorilor metalici etc.).

În mod convențional, inversul vitezei spațiale $\frac{1}{v_s}$ este denumit timp de contact t_c :

$$t_c = \frac{V_R}{q V_m} = \frac{1}{v_s}.$$

Dacă se introduce această valoare în ecuația precedentă, se obține o ecuație pentru viteza de reacție în reactoare dinamice, analogă aceleia pentru reactoarele în sistem static :

$$t_c = \frac{1}{V_m} \int_0^x \frac{dx}{r}.$$

Întrucît volumul unui mol de reactant V_m variază apreciabil, în cursul reacției, cu temperatura și cu presiunea, ecuația de mai sus nu poate fi aplicată pentru reacții în fază gazoasă.

Timpul real necesar unui element de volum reactant pentru a trece printr-un volum dV_R de reactor este dat de relația :

$$dt_i = \frac{\text{distanța}}{\text{viteză}} = \frac{(\text{distanța})\ (\text{secț. transversală de curgere})}{(\text{viteză})\ (\text{secț. transversală de curgere})}$$

sau, dacă se ține seama că $dV_R =$ secțiune transversală de curgere · distanță și $V \times N_i =$ suprafața secțiunii transversale de curgere · viteză, unde :

N_i este debitul molar, într-un anume punct al reactorului ;

V — volumul unui mol din amestecul de reacție, într-un anume punct al reactorului,

atunci :

$$dt_i = \frac{d V_R}{V \cdot N_i}.$$

Viteza spațială va fi dată de raportul $v_s = \frac{q\,V_m}{V_R}$ și este denumită frecvent viteză volumară.

La valori mari ale vitezei spațiale, pentru un același volum de reactor, corespund valori foarte mici ale raportului $\frac{V_R}{q}$ și deci unor valori mici ale conversiei x dată de integrala din membrul doi al ecuației vitezei de reacție, în sistem dinamic.

Posibilitatea de realizare a unor conversii interesante economic, cu viteze spațiale mari (caracterizate prin „producție specifică"), permite întrebuințarea unor reactoare de volume, uneori, foarte mici (de exemplu cracarea metanului în arc electric, acid cianhidric din metan, în prezența catalizatorilor metalici etc.).

În mod convențional, inversul vitezei spațiale $\frac{1}{v_s}$ este denumit timp de contact t_c :

$$t_c = \frac{V_R}{q\,V_m} = \frac{1}{v_s}.$$

Dacă se introduce această valoare în ecuația precedentă, se obține o ecuație pentru viteza de reacție în reactoare dinamice, analogă aceleia pentru reactoarele în sistem static :

$$t_c = \frac{1}{V_m}\int_0^x \frac{dx}{r}.$$

Întrucît volumul unui mol de reactant V_m variază apreciabil, în cursul reacției, cu temperatura și cu presiunea, ecuația de mai sus nu poate fi aplicată pentru reacții în fază gazoasă.

Timpul real necesar unui element de volum reactant pentru a trece printr-un volum dV_R de reactor este dat de relația :

$$dt_i = \frac{\text{distanța}}{\text{viteză}} = \frac{(\text{distanța})\ (\text{secț. transversală de curgere})}{(\text{viteză})\ (\text{secț. transversală de curgere})}$$

sau, dacă se ține seama că dV_R = secțiune transversală de curgere · distanță și $V \times N_i$ = suprafața secțiunii transversale de curgere · viteză, unde :

N_i este debitul molar, într-un anume punct al reactorului;

V — volumul unui mol din amestecul de reacție, într-un anume punct al reactorului,

atunci :

$$dt_i = \frac{d\,V_R}{V \cdot N_i}.$$

N_i este egal cu q și V cu V_m, numai dacă nu are loc variația numărului de moli, a presiunii și a temperaturii. Numai în acest caz t_c, din ecuația precedentă, reprezintă timpul de contact real.

În reacțiile în care are loc variația numărului de moli, a temperaturii și a presiunii, timpul de contact trebuie obținut prin integrare, utilizînd valoarea lui dV_R din ecuația:

$$q \cdot dx = r \cdot dV_R$$

și substituind-o în ecuația precedentă, obținem:

$$dt_i = \frac{q \cdot dx}{N_i \cdot V \cdot r},$$

care prin integrare dă:

$$t_i = q \int_0^x \frac{dx}{N_i \cdot V \cdot r}.$$

Producția specifică se măsoară prin raportul greutate produs/volum reactor/timp (de exemplu: kg/m^3 · h).

Unele din noțiunile elementare, dar foarte importante, pentru inginerii tehnologi sînt noțiunile de conversie și randament, de multe ori insuficient utilizate.

Conversia se exprimă în procente (moli sau greutate) materie primă transformată și este definită de relația (elementară):

$$\% \text{ conversie} = \frac{\text{moli materie primă transformată}}{\text{moli materie primă iutrodusă}} \times 100.$$

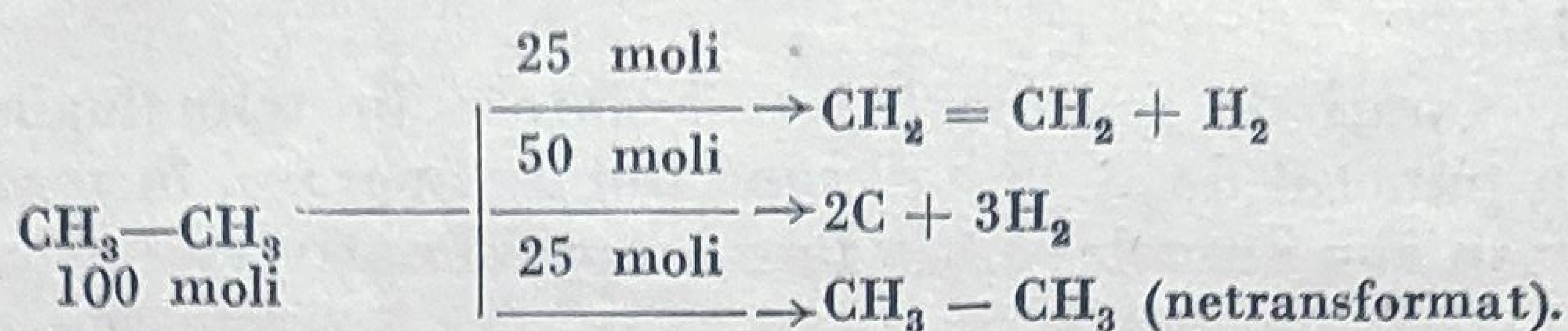
Formularea generală de mai sus reprezintă conversia procentuală în produși de reacție, dar este necesară și stabilirea conversiei procentuale, într-un anume produs de reacție (conversie în produsul x):

$$\begin{array}{c}\% \text{ conversie } (x) \\ (\text{conversie „utilă“})\end{array} = \frac{\text{moli materie primă transformați în } x}{\text{mol. materie primă introdusă}} \cdot 100.$$

Se știe că randamentul este dat de relația:

$$\% \text{ randament} = \frac{\text{moli materie primă transformați în } x}{\text{moli materie primă transformați în produși de reacție diverși}} \cdot 100.$$

Astfel, pentru reacțiile din schema:



Conversia etanului în produși de reacție este 75%, în etenă de 25%, în carbon și hidrogen de 50%, iar randamentul în etenă de 33% $\left(\frac{25 \times 100}{75}\right)$.

Stabilirea acestor conversii procentuale într-un anume produs, a conversiei globale în produși de reacție și a randamentului, pentru diverse condiții de lucru, are o importanță excepțională în tehnologia chimică și sînt de neînțeles cazurile cînd aceste date, atît de elementare, sînt confundate sau pur și simplu ignorate.

Relațiile dintre randament, producție specifică și conversie determină economia unei fabricații și constituie principalele variabile interdependente, care trebuie luate în considerație la proiectarea și operarea unei instalații chimice.

Interdependența lor este caracteristică unui anume tip de proces și de instalație și are o importanță și mai mare în cazul proceselor în sistem dinamic, unde distribuția produșilor depinde, în mare măsură, de posibilitățile de a realiza o stare staționară.

Astfel, în graficul din figura 5, în care se reprezintă variația conversiei cu timpul, într-o succesiune de reacții de tipul $A \rightarrow B \rightarrow C$, de exemplu $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$, se poate stabili timpul corespunzător unei conversii maxime în produsul B, socotit cel mai interesant.

În general, în sisteme dinamice, sensul variației acestor mărimi nu este totdeauna același, ci depinde de caracteristicile procesului. De exemplu, la viteze spațiale mari (timpuri de contact mici), conversia va scădea în același timp, pierderile prin reacții secundare vor scădea, iar randamentul va crește. Producția specifică crește pînă la o valoare optimă a timpului de contact, după care, la viteze spațiale mari, începe să scadă. Aceste posibilități se pot urmări mai clar

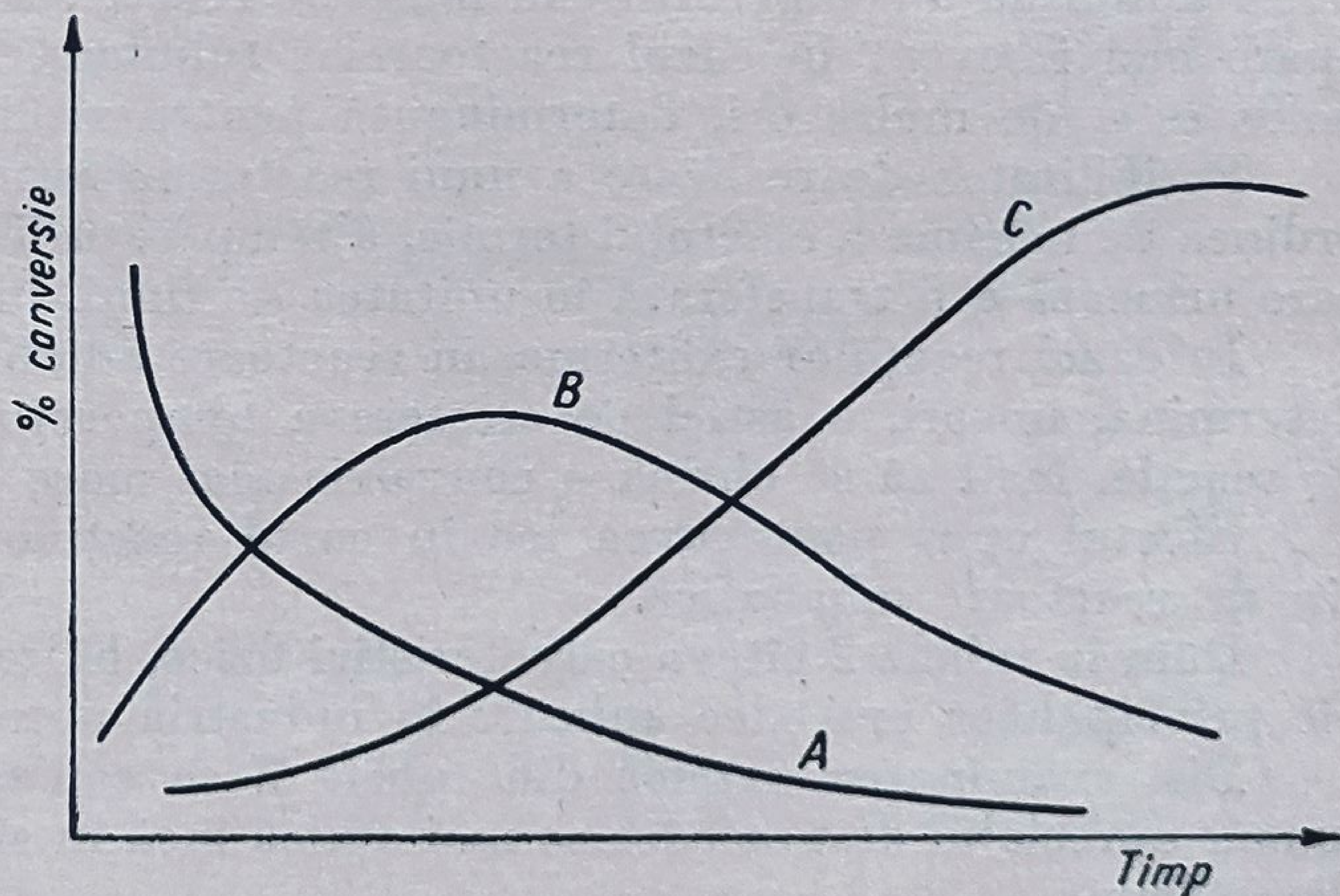
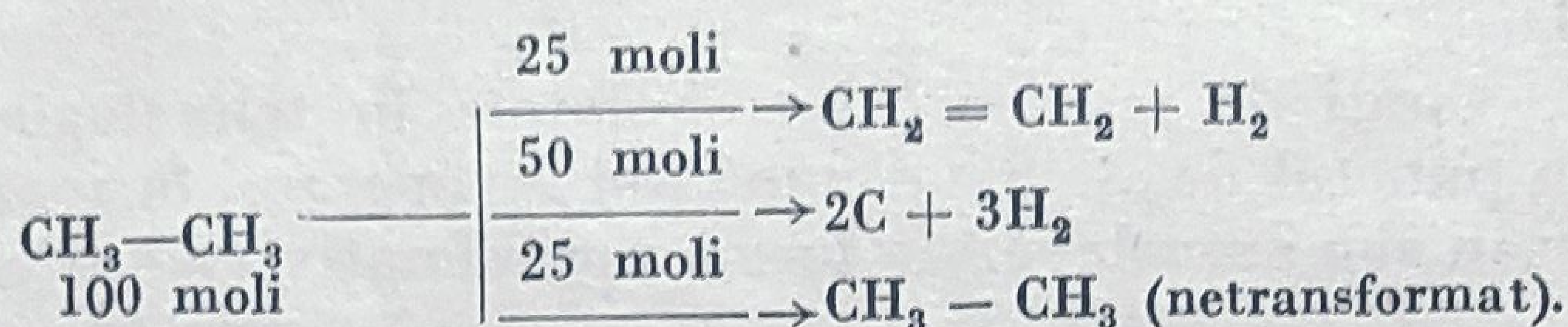


Fig. 5. Variația conversiei cu timpul, într-o succesiune de reacții de tipul $A \rightarrow B \rightarrow C$.

Astfel, pentru reacțiile din schema:



Conversia etanului în produși de reacție este 75%, în etenă de 25%, în carbon și hidrogen de 50%, iar randamentul în etenă de 33% $\left(\frac{25 \times 100}{75}\right)$.

Stabilirea acestor conversii procentuale într-un anume produs, a conversiei globale în produși de reacție și a randamentului, pentru diverse condiții de lucru, are o importanță excepțională în tehnologia chimică și sînt de neînțeles cazurile cînd aceste date, atît de elementare, sînt confundate sau pur și simplu ignorate.

Relațiile dintre randament, producție specifică și conversie determină economia unei fabricații și constituie principalele variabile interdependente, care trebuie luate în considerație la proiectarea și operarea unei instalații chimice.

Interdependența lor este caracteristică unui anume tip de proces și de instalație și are o importanță și mai mare în cazul proceselor în sistem dinamic, unde distribuția produșilor depinde, în mare măsură, de posibilitățile de a realiza o stare staționară.

Astfel, în graficul din figura 5, în care se reprezintă variația conversiei cu timpul, într-o succesiune de reacții de tipul $A \rightarrow B \rightarrow C$, de exemplu $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$, se poate stabili timpul corespunzător unei conversii maxime în produsul B, socotit cel mai interesant.

În general, în sisteme dinamice, sensul variației acestor mărimi nu este totdeauna același, ci depinde de caracteristicile procesului. De exemplu, la viteze spațiale mari (timpuri de contact mici), conversia va scădea în același timp, pierderile prin reacții secundare vor scădea, iar randamentul va crește. Producția specifică crește pînă la o valoare optimă a timpului de contact, după care, la viteze spațiale mari, începe să scadă. Aceste posibilități se pot urmări mai clar

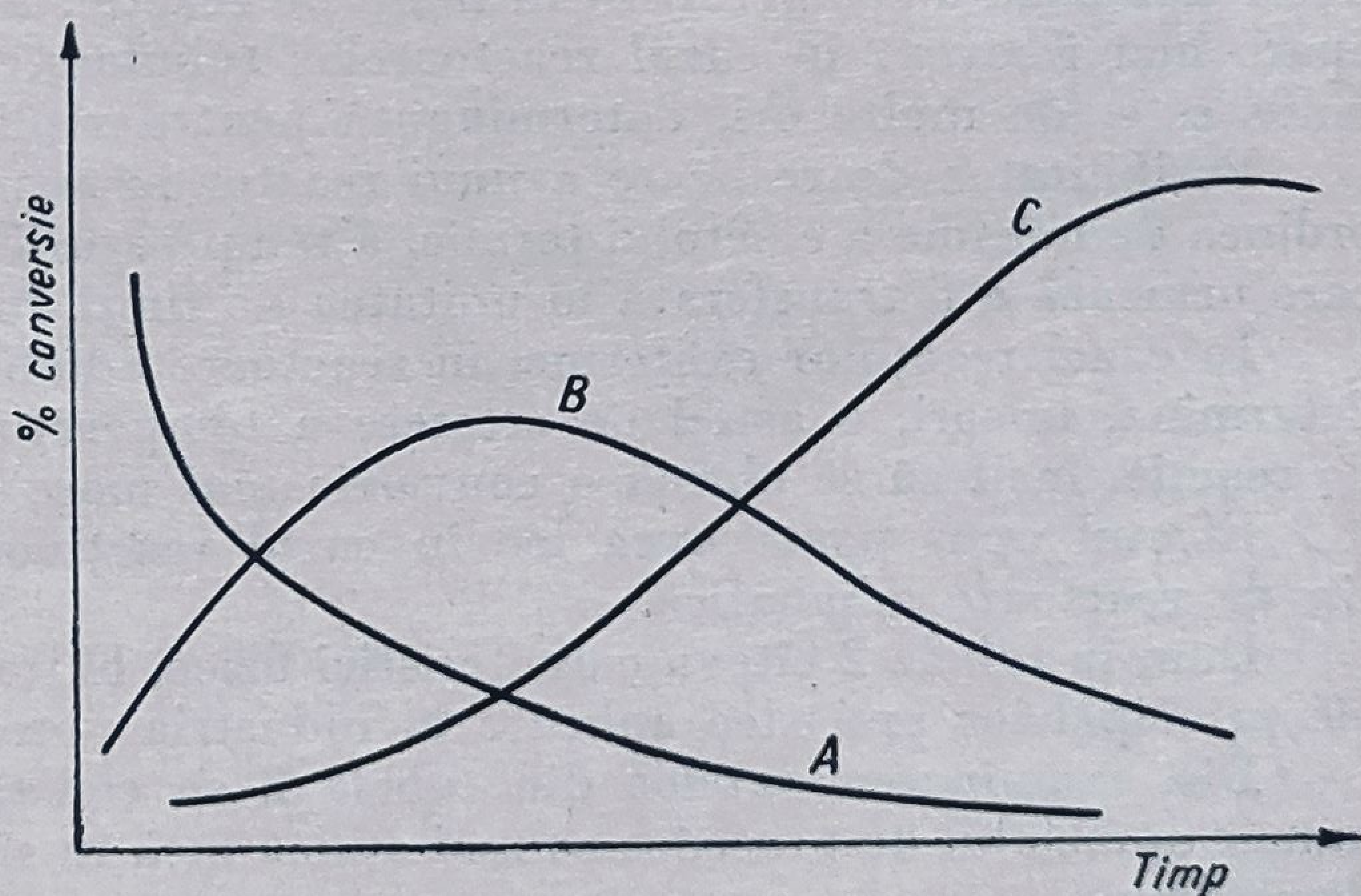


Fig. 5. Variația conversiei cu timpul, într-o succesiune de reacții de tipul $A \rightarrow B \rightarrow C$.

în graficul din figura 6, care reprezintă, în oarecare măsură, variația acestor mărimi în cazul oxidării metanului în formaldehidă, în sistem dinamic, în reactoare tubulare.

Principalele tipuri de reactoare întrebuințate în tehnologia chimică pot fi clasificate, din punctul de vedere al modului de operare, în reactoare discontinue (de tip cazan sau autoclavă, de formă aproximativ cilindrică), semicontinue (de aceeași formă) și continue (de cele mai multe ori de formă tubulară sau de turnuri).

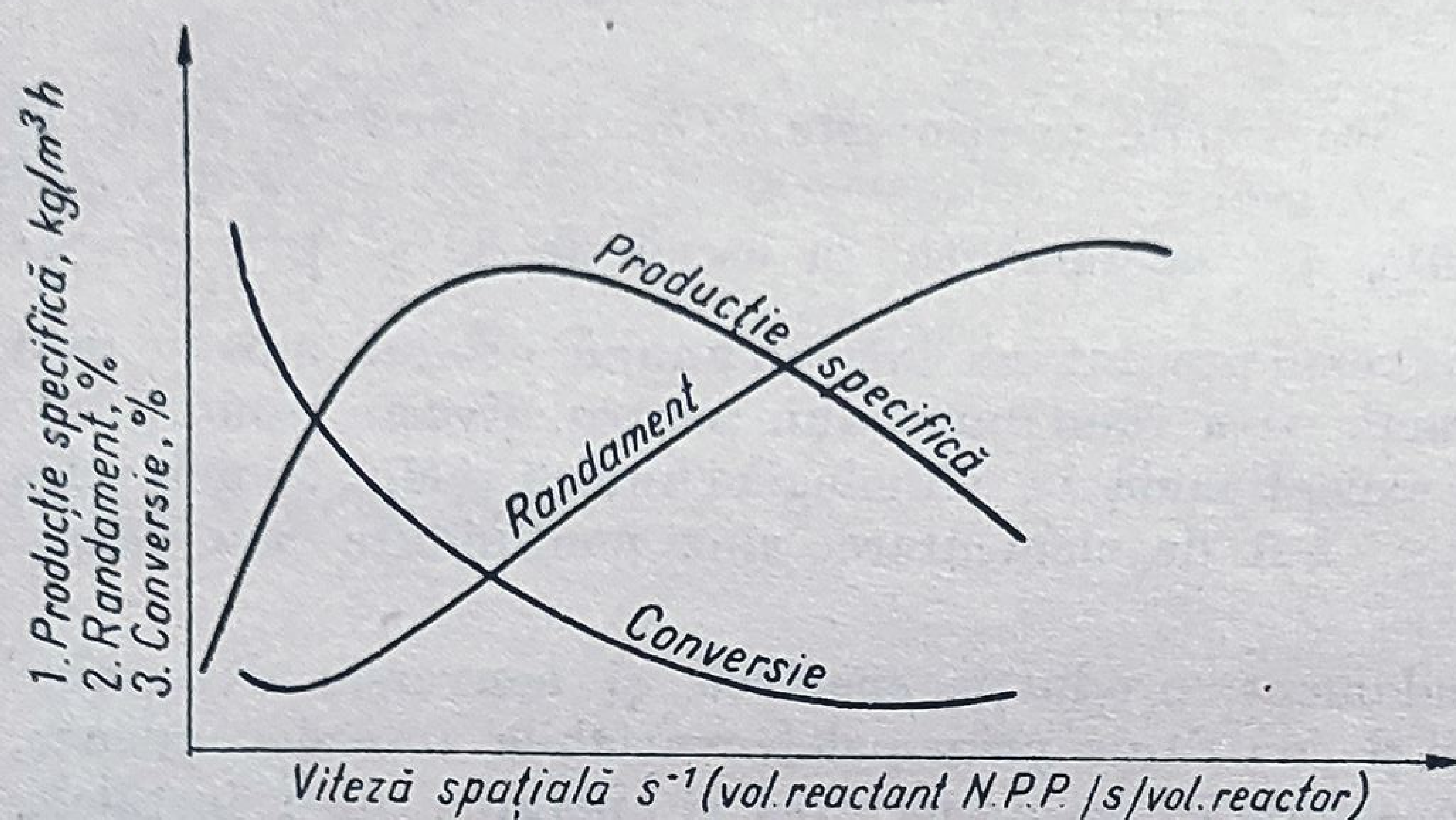


Fig. 6. Variația producției specifice a randamentului și a conversiei în funcție de viteza spațială.

Diferite tipuri de reactoare se pot însă clasifica și după numeroase alte criterii, de exemplu, după natura și numărul reactanților, după caracterul izoterm sau adiabatic al procesului, după modul de contactare al lor, după modul în care se face schimbul de căldură etc.[1].

În cazul sistemelor eterogene, viteza procesului de transfer de masă între faze (și la interfețe) intervine de multe ori în măsură determinantă în valoarea vitezei globale de reacție deci și în condițiile de contactare ale reactanților, din faze diferite.

Condițiile de amestecare au, de altfel, importanță apreciabilă, chiar în cazul proceselor care au loc în sistem omogen, unde determină realizarea inițială a sistemului de reacții omogen, prin amestecarea reactanților și distribuția uniformă a temperaturii în masa de reacție. Această din urmă problemă apare mai frecvent în cazul reactoarelor tubulare, unde valoarea cifrei Reynolds este, de multe ori, determinantă pentru realizarea unui sistem omogen.

Posibilitatea de realizare a unui reactor izoterm sau adiabatic depinde de ordinea de mărime a efectului termic, a temperaturii și a cantității de căldură care urmează a fi transferată în unitatea de timp, în fiecare caz în parte.

În cazul reacțiilor exoterme, în reactoare adiabatice, efectul termic poate determina, uneori, o astfel de creștere a temperaturii și, respectiv, a vitezei de reacție, încît să se obțină o conversie mai mare decît în condiții izoterme.

Efectul opus poate avea loc în cazul reacțiilor endoterme și în același tip de reactoare adiabatice.

Dăm în tabela 2 cîteva caracteristici fizice, hidrodinamice și termochimice, ale principalelor procedee aplicate în industria petrochimică.

Din examinarea datelor din tabela 2 se constată, printre altele, că un număr apreciabil de procedee se mai aplică încă în sistem static sau în sistem discontinuu.

[1] R. Mihail, C. Cîrloganu, *Reactoare în industria chimică*, Editura tehnică, 1963.

Tabela 2

Unele caracteristici fizice, termochimice și hidrodinamice ale principalelor procedee aplicate în industria petrochimică

Sistemul de faze al amestecului inițial de reactanți	Caracteristici de operare	ΔH reacție	Procesul chimic		Tipul[1] reactorului (din punct de vedere constructiv)	Observații
Gaz (omogen)	Static (discontinuu)	Exoterm	Polimerizarea etenei la presiuni înalte (1 000—2 000 at) în prezența oxigenului		Autoclave cilindrice	
Gaz (omogen) inclusiv procese catalitice în sistem omogen gazos	Dinamic (continuu)	Exoterm	În aceste cazuri este vorba frecvent de sisteme în care au loc simultan reacții endoterme și exoterme, bilanțul termic global fiind acela al unui proces exoterm	Reacții de „ardere parțială“ a hidrocarburilor : — arderea parțială a metanului în scopul fabricării acetilenei $6CH_4 + 4O_2 \rightarrow C_2H_2 + 8\ H_2 + 3\ CO + CO_2 + 3H_2O$	Cuptoare cu cameră de amestecare și de ardere și dispozitive de dispersie a flăcării	Distribuția produșilor este funcție, printre altele, de raportul reactanților și de caracteristicile hidrodinamice ale procesului
				— gaz de sinteză $CH_4 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $2\ CO \rightarrow CO_2 + C$	Idem	
				— oxidarea parțială a metanului și etanului în scopul fabricării formaldehidei $CH_4 + O_2 \xrightarrow{NO} CH_2O + H_2O$	Reactoare multitubulare	Rolul oxizilor de azot introduși în sistem nu este însă bine cunoscut
				— cracări „autoterme“ — dehidrogenarea etanului și propanului în olefinele respective, prin ardere parțială $2C_2H_6 + {}^5/_2O_2 \rightarrow C_2H_4 + 2CO + 3H_2O + H_2$	Cuptoare multitubulare sau turnuri de reacție cu purtător de căldură solid în sistem dinamic	
			Nitrarea parafinelor C_1—C_4 $CH_3—CH_2—CH_3 + HONO_3 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2NO_2 + (CH_3)_2CH—NO_2 + CH_3—CH_2—NO_2 + CH_3—NO_2$		Reactoare tubulare	
			Halogenarea hidrocarburilor C_1—C_3 $C_3H_8 \xrightarrow{Cl_2} C_3H_7Cl + C_3H_6Cl_2 + etc. + HCl$ $CH_3—CH{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} CH_2{=}CH—CH_2Cl + HCl$		Reactoare tubulare	

Tabela 2 (continuare)

Sistemul de faze al amestecului inițial de reactanți	Caracteristici de operare	ΔH reacție	Procesul chimic	Tipul reactorului (din punct de vedere constructiv)	Observații
Lichid (omogen)	Static	Exoterm	Reacții de esterificare între reactanți solubili reciproc $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	Vas de reacție cilindric	
			Nitrare cu esteri ai acidului azotic (nitrat de amil, de acetil etc.) $C_6H_5NH_2 + CH_3COONO_2 \rightarrow C_6H_4(NO_2)-NH-CO-CH_3$	Idem	
			Sulfonare cu complecși ai SO_3 solubili $O(CH_2-CH_2)_2O \cdot SO_3$	Idem	
			Polimerizare în „bloc" sau în soluție cu promotori solubili (polistiren), în prezență de peroxizi organici $C_6H_5-CH=CH_2 \rightarrow -CH_2-CH(C_6H_5)-[CH_2-CH(C_6H_5)]_n-CH_2-$	Autoclave cilindrice	
			Reacții de policondensare $C_6H_5OH + CH_2O \rightarrow HOC_6H_4-CH_2-C_6H_4OH \rightarrow [CH_2(C_6H_4OH)-C_6H_3(OH)-CH_2(C_6H_4OH)]_x$	Vase de reacție cilindrice	

Gaz-lichid (eterogen)	Static (discontinuu)	Exoterm	Hidratarea indirectă a olefinelor (faza de esterificare) — adiția acidului sulfuric la olefine $R—CH=CH_2 + HOSO_3H \rightarrow R—CH(OSO_3H)—CH_3$	Turnuri de reacție sau autoclave cu agitare	
			— oxidarea aldehidei acetice în scopul fabricării acidului acetic $CH_3—CH=O + {}^1/_2O_2 \rightarrow CH_3—COOH$	Vase cilindrice (de tip „cazan“)	
Gaz-lichid	Static	Exoterm	Reacția de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	Autoclave cilindrice	
	Dinamic (semicontinuu)	Exoterm	Oxidarea *p*-xilenului la acid tereftalic $C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow[20\ at.]{O_2} C_6H_4(COOH)_2$ *p*-xilen → acid tereftalic	Autoclave cilindrice	
			Adiția clorului la etenă, în scopul fabricării dicloretanului $C_2H_4 + Cl_2 \xrightarrow{dizolvant} C_2H_4Cl_2$	Vas de reacție cilindric sau chiar „turn“ de reacție	
			Adiția clorului la acetilenă, în scopul fabricării tetraclor-etanului $C_2H_2 + 2Cl_2 \xrightarrow{dizolvant} C_2H_2Cl_4$	Vas de reacție cilindric	
			Reacția de clorurare a benzenului $C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[-\ HCl]{} C_6H_5Cl + C_6H_4Cl_2$ etc.	Vas de reacție cilindric	

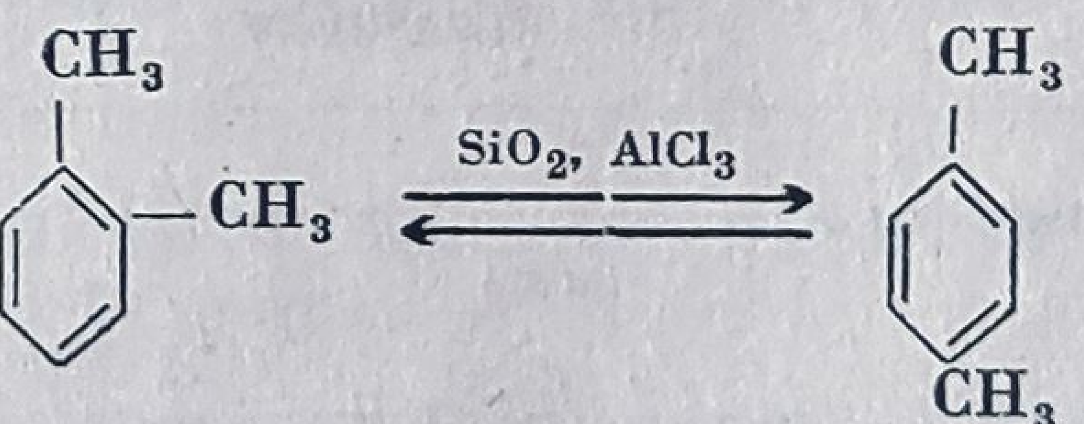
Tabela 2 (continuare)

Sistemul de faze al amestecului inițial de reactanți	Caracteristici de operare	ΔH reacție	Procesul chimic	Tipul[1] reactorului (din punct de vedere constructiv)	Observații
Gaz-lichid	Dinamic (continuu)	Exoterm	Adiția HCl la etenă, la temperaturi joase, în scopul fabricării clorurii de etil $C_2H_4 + HCl\ (dizolvant) \xrightarrow[-60°]{AlCl_3\ (dizolvat)} C_2H_5Cl$	Vas de reacție cilindric sau chiar turn de reacție	
			Hidratarea indirectă a olefinelor (faza de esterificare) Adiția acidului sulfuric $C_2H_4 + HOSO_3H \xrightarrow{14-20\ at.} C_2H_5OSO_3H$	Turn de reacție	
gaz-lichid-solid (în mare majoritate reacții de cataliză eterogenă)	Static (discontinuu)	Exoterm	Hidrogenarea cărbunilor	Autoclave	Nu se mai aplică
gaz-lichid-solid	Dinamic (semicontinuu)	Exoterm	Reacția de hidratare directă a olefinelor $C_2H_4 + H_2O\ (gaz) \xrightarrow{WO_3} C_2H_5\text{—}OH$ (C_3H_6) (C_4H_8)	Autoclave	
			Hidrogenarea fenolului $C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow[CuO,\ Cr_2O_3]{Ni} C_6H_{11}OH$	Autoclave	
			Alchilarea hidrocarburilor aromatice cu olefine inferioare în prezența $AlCl_3$ $C_6H_6 + C_2H_4 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{—}C_2H_5$	Turn de reacție	

gaz-lichid-solid	Dinamic (semicontinuu)	Exoterm	Polimerizarea la presiune medie a olefinelor în prezența combinațiilor organometalice și în prezența $AlCl_3$, Na, P_2O_5 C_2H_4 (dizolvant) $\xrightarrow{AlCl_3}$ lubrifianți		Autoclave cilindrice	
			$C_2H_4 \xrightarrow{Al(Al)_3TiCl_4}$ polimeri înalți			
			Oxidarea parafinelor lichide și solide $R—(CH_2)_n—CH_3 + {}^3/_2O_2 \xrightarrow{KMnO_4} R—(CH_2)_n—COOH + H_2O$		„Turn“ de reacție sau vase cu raport înălțime / diametru apropiat de 1	
	Dinamic (continuu)	Exoterm	Procese de cataliză eterogenă	Fabricarea benzinei din oxid de carbon și hidrogen	Turnuri de reacție rezistente la presiuni ridicate; reactoare cu catalizatori în stare fluidizată	
				Sinteze „Oxo“	Autoclave cilindrice	Reactori semicontinuu fie izotermi, fie adiabatici Ptr. reacția $C_7H_{14} + CO + H_2 \xrightarrow[175°]{2000\ at.} C_8H_{17}OH$ Productivitate = 0,4. Volume olefină transformată/vol. reactor/ 2,5 ore.[4]

gaz-lichid-solid	Dinamic (semicontinuu)	Exoterm		Polimerizarea la presiune medie a olefinelor în prezența combinațiilor organometalice și în prezența $AlCl_3$, Na, P_2O_5 C_2H_4 (dizolvant) $\xrightarrow{AlCl_3}$ lubrifianți	Autoclave cilindrice	
				$C_2H_4 \xrightarrow{Al(Al)_3TiCl_4}$ polimeri înalți		
				Oxidarea parafinelor lichide și solide $R—(CH_2)_n—CH_3 + {}^3/_2O_2 \xrightarrow{KMnO_4} R—(CH_2)_n—COOH + H_2O$	„Turn“ de reacție sau vase cu raport înălțime / diametru apropiat de 1	
	Dinamic (continuu)	Exoterm	Procese de cataliză eterogenă	Fabricarea benzinei din oxid de carbon și hidrogen	Turnuri de reacție rezistente la presiuni ridicate; reactoare cu catalizatori în stare fluidizată	
				Sinteze „Oxo“	Autoclave cilindrice	Reactori semicontinuu fie izotermi, fie adiabatici Ptr. reacția $C_7H_{14} + CO + H_2 \xrightarrow[175°]{2000\ at.} C_8H_{17}OH$ Productivitate = 0,4. Volume olefină transformată/vol. reactor/ 2,5 ore.[4]

Tabela 2 (continuare)

Sistemul de faze al amestecului inițial de reactanți	Caracteristici de operare	ΔH reacție	Procesul chimic		Tipul[1] reactorului (din punct de vedere constructiv)	Observații
Gaz-lichid-solid	Dinamic (continuu)	Exoterm	Procese de cataliză eterogenă	Hidrogenarea CO în scopul fabricării alcoolului metilic $CO + 2H_2 \xrightarrow[Cr_2O_3]{ZnO} CH_3OH$	Reactoare multitubulare	
				Reducerea nitroderivaților $C_6H_5NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Cu,Ni} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$	Idem	
		Endoterm	Procese de cracare catalitică utilizate în industria petrolieră		Reactoare multitubulare sau reactoare cu catalizator în strat fluidizat	
Gaz-solid	Dinamic (semicontinuu)	Exoterm	Reacția olefinelor cu H_2S în prezența ThO_2 în scopul fabricării mercaptanilor $C_2H_4 + H_2S \xrightarrow{ThO_2} C_2H_5SH$			
			Reacții de izomerizare în prezența catalizatorilor 		Reactoare tubulare	

Gaz-solid	Dinamic (continuu)	Exoterm	Reacția de formare a acidului cianhidric $CH_4 + NH_3 + O_2 \xrightarrow{Pt} HCN$	Reactoare de volum mic cu catalizator sub formă de site	Randament în raport cu metanul 65 — 70%; concentrația HCN în gaze: 6—7%. În procedee recente în care se lucrează în absența aerului, reacție endotermă. Se utilizează reactoare multitubulare
			$C_{10}H_8 \xrightarrow[V_2O_5]{O_2} C_6H_4\langle(CO)_2\rangle O$	Multitubulare	Catalizator oxid de vanadiu pe gel de silice, 350–380°C Productivitate: 35 kg anhidridă ftalică/m³ catalizator/oră [2]
	Dinamic (continuu)	Exoterm	$C_6H_{12} \xrightarrow[(Pt)]{Ni} C_6H_6 + 3H_2$	Multitubular sau fluidizat	La 427° și 7 at pe catalizatori cu circa 34% Cr_2O_3 productivitate = moli C_6H_6/g cataliz./s = 0,5; pe catalizatori, cu 0,5% platin productivitate = moli C_6H_6/g catalizator/s = 1 400 [3].

Tabela 2 (continuare)

Sistemul de faze al amestecului inițial de reactanți	Caracteristici de operare	ΔH reacție	Procesul chimic	Tipul[1] reactorului (din punct de vedere constructiv)	Observații
	Dinamic (semicontinuu)	Endoterm	Reacție de formare a gazului de apă $C + H_2O \longrightarrow CO + \ _2$	„Generatoare" de gaz de apă (de tip furnal înalt)	
Gaz-lichid-solid (reacție de cataliză eterogenă)	Dinamic (semicontinuu)	Exoterm	Hidrogenarea cărbunilor	Autoclave cilindrice verticale (turnuri de reacție)	
			Reacție de hidratare directă a olefinelor $C_2H_4 + H_2O\ (gaz) \xrightarrow{WO_3} C_2H_5OH$	Reactoare tubulare	La 280—300°C, 70—80 At, cu H_3PO_3 cataliz. Productivitate[5] = =200 g alcool/1 catalizator/h.
			Hidrogenarea benzenului $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Pt.} C_6H_{12}$	Autoclave cilindrice	
Lichid-lichid (sistem eterogen)	Static	Exoterm	$HOOC—(CH_2)_4—COOH + H_2N—(CH_2)_6—NH_2 \rightarrow$ $\rightarrow —\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}—(CH_2)_4—\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}—NH—(CH_2)_6—NH—CO—(CH_2)_4—CO—$	Vas de reacție cilindric	
			Polimerizare în emulsie $nCH_2\ CHCl \rightarrow —CH_2—\underset{Cl}{\underset{\mid}{CH}}—\left[CH_2—\underset{Cl}{\underset{\mid}{CH}}\right]_n—CH_2—$	Autoclave cilindrice verticale sau orizontale	

Lichid-lichid (sistem eterogen)	Static	Exoterm	Esterificare cu reactanți nemiscibili $3CH_3{-}C_6H_4{-}OH + H_3PO_3 \xrightarrow{-3H_2O} (CH_3{-}C_6H_4{-}O)_3PO$	Vase de reacție cilindrice	
			Nitrare $C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$	Idem	
			Sulfonare $C_6H_6 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5{-}SO_3H + H_2O$	Idem	
	Dinamic (continuu)	Exoterm	Idem ca mai sus, operat în sistem continuu	Idem	

[1] Clasificarea tehnologică a tipurilor de reactoare (reactoare tip cazan și reactoare tubulare). Nu se referă la raportul în care se află unele din dimensiunile lor, ci la modul în care se realizează curgerea reactanților și a produșilor. La reactoarele de tip cazan (cu agitare) se poate tinde către realizarea unei concentrații uniforme în tot volumul reactorului, pe cînd în cazul reactoarelor tubulare, concentrația componenților din amestec variază în lungul reactorului.

[2] Winnacker Weinngartner, *Tehnologia chimică organică*, vol. III, Edit. tehnică (1959), p. 91.

[3] * Petroleum Chem. Eng. C. 23 (1961).

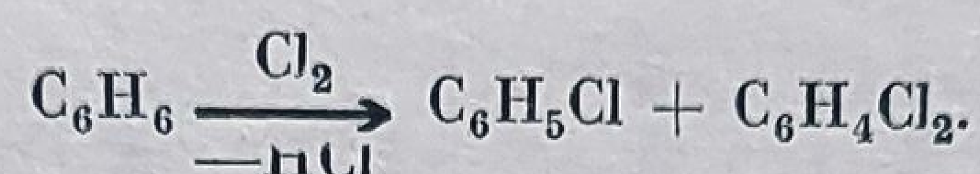
[4] F. Asinger, *Chimia și tehnologia mono-olefinelor*, Akad.-Verlag, Berlin (1957), 696.

[5] G. Baskov și colab., *Himiceskaia promîslennosti* 2. (1961), p. 23.

Deşi una din tendinţele principale actuale este înlocuirea procedeelor tehnologice discontinue cu procese continue, totuşi, această tendinţă nu trebuie aplicată fără o analiză tehnologică sistematică.

Determinantă pentru un procedeu industrial este productivitatea economică; or, unul din elementele importante care intervin în stabilirea acestei productivităţi este distribuţia produsului urmărit în amestecul de produşi de reacţie. Aceasta este funcţie, uneori, de sistemul continuu sau discontinuu aplicat.

Un exemplu ilustrativ este fabricarea clorbenzenului. Compararea rezultatelor obţinute[1] în sistem continuu şi în sistem discontinuu sînt reprezentate în graficul din figura 7, în care se arată variaţia conţinutului procentual în diverşi produşi de reacţie cu raportul reactanţilor, pentru cele două sisteme de lucru:



$$C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_6H_5Cl + C_6H_4Cl_2.$$

Se vede că în sistem continuu se obţine o conversie procentuală mai mică în monoclorbenzen decît în sistem discontinuu; în schimb, în sistem continuu, se obţin conversii mai mari în produşi policloruraţi (di- şi triclor benzen).

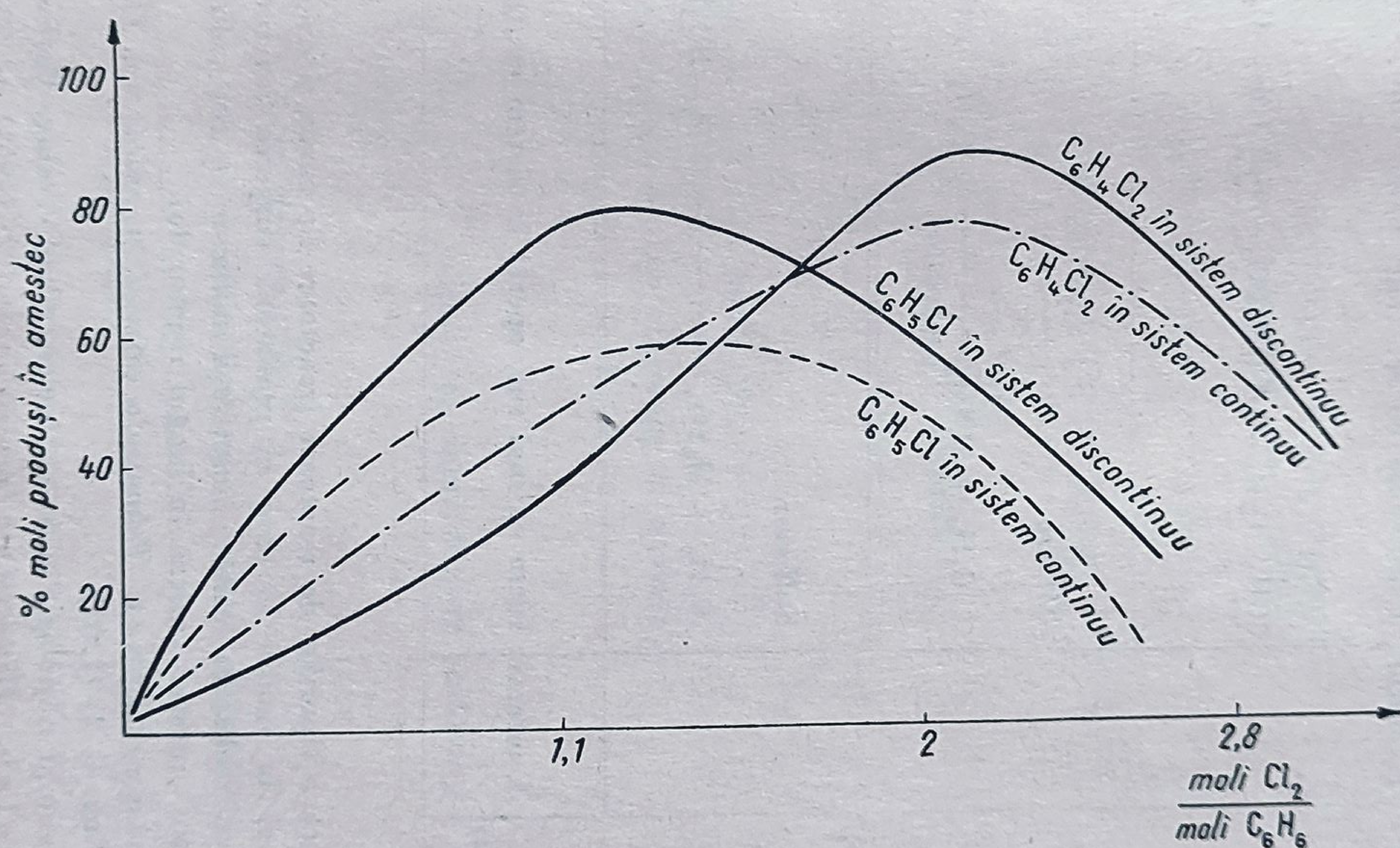


Fig. 7. Variaţia conţinutului procentual în diverşi produşi de reacţie cu raportul reactanţilor pentru sisteme continue şi discontinue.

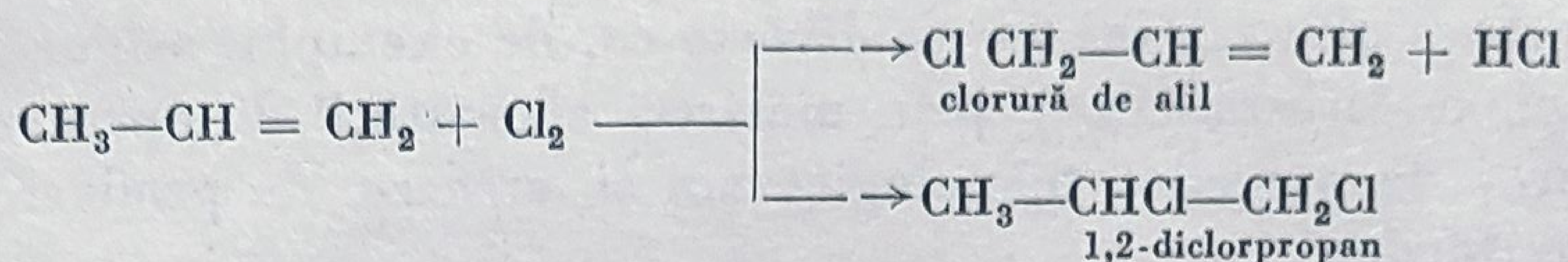
Or, produsul interesant din punct de vedere economic este monoclorbenzenul. Pentru a obţine în sistem continuu aceeaşi conversie în monoclorbenzen

---

[1] Mac Mullin, Chem. Eng. Progr., vol. 44, nr. 3 (1948), p. 183.

sîntem siliți să lucrăm la conversii globale mici și deci va trebui să recirculăm o parte apreciabilă de benzen nereacționat, ceea ce scade productivitatea și economicitatea procedeului.

Distribuția produșilor de reacție poate fi mult influențată și de forma și volumul reactorului. Astfel, în cazul reacției de clorurare a propenei :



conversia în produs de substituție (clorura de alil), față de conversia în produs de adiție, este mult mai favorabilă în cazul reactoarelor adiabatice, care funcționează în sistem dinamic, cilindrice (de tip cazan de reacție), decît în cazul reactoarelor tubulare, unde în porțiunea inițială temperatura este scăzută, ceea ce favorizează reacția de adiție.

Distribuția produselor în acest caz se vede în graficul din figura 8.

Mai trebuie remarcat că procedeele semicontinue sînt indicate pentru procese în care cantitatea de căldură degajată în unitatea de timp este greu de eliminat, iar pe de altă parte degajarea aceasta poate fi bine controlată variind debitul de alimentare cu unul sau mai mulți reactanți, în reactor.

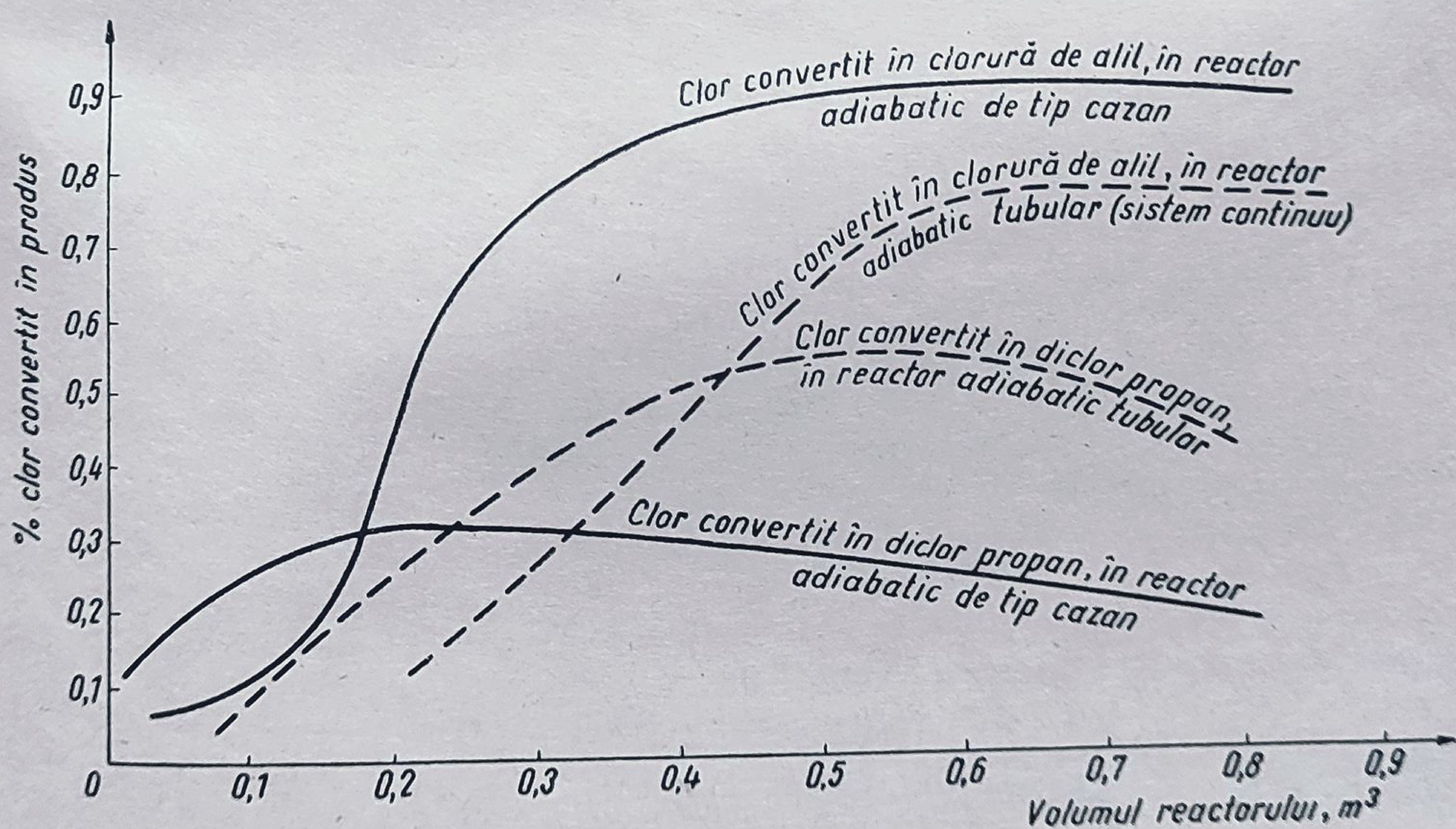


Fig. 8. Variația conversiei în funcție de volumul și tipul reactorului în cazul clorurării propenei.

Probleme de felul acesta se întîlnesc mai cu seamă în reacțiile de nitrare (ale toluenului, glicerinei), sau în reacțiile de sulfonare cu SO_3.

Pentru o mai completă caracterizare a proceselor, datele din tabela 2 ar mai trebui completate cu ecuațiile cinetice corespunzătoare, dar, așa cum

s-a spus mai înainte, aceasta ar implica discutarea posibilităților de utilizare a acestor relații și ar schimba, în mare parte, orientarea cursului către probleme de procese și aparate.

Or, tendințele actuale în dezvoltarea uriașă a industriei chimice implică, pe lîngă efectuarea lucrărilor de proiectare pe baze cantitative cît mai științifice, și numeroase alte sarcini foarte diverse ca, de exemplu, asigurarea dezvoltării ei complexe (arborescent) prin mărirea eficacității de operare și control, prin elaborarea de procedee tehnologice noi și crearea de produse mai potrivite întrebuințărilor.

s-a spus mai înainte, aceasta ar implica discutarea posibilităţilor de utilizare a acestor relaţii şi ar schimba, în mare parte, orientarea cursului către probleme de procese şi aparate.

Or, tendinţele actuale în dezvoltarea uriaşă a industriei chimice implică, pe lîngă efectuarea lucrărilor de proiectare pe baze cantitative cît mai ştiinţifice, şi numeroase alte sarcini foarte diverse ca, de exemplu, asigurarea dezvoltării ei complexe (arborescent) prin mărirea eficacităţii de operare şi control, prin elaborarea de procedee tehnologice noi şi crearea de produse mai potrivite întrebuinţărilor.

PARTEA ÎNTÎI

MATERII PRIME ŞI PROCEDEE DE SEPARARE

CAPITOLUL I

MATERII PRIME

Conţinutul capitolului „Materii prime" din cursul „Tehnologie petrochimică" este, la Institutul de petrol gaze şi geologie, strîns coordonat cu conţinutul cursurilor de Tehnologia ţiţeiului, Chimia ţiţeiului şi Procese şi aparate.

Într-adevăr, la aceste cursuri se studiază, foarte pe larg, compoziţia ţiţeiurilor şi fracţiunilor de ţiţei din diverse surse, procedeele de prelucrare care determină schimbarea acestei compoziţii şi, în sfîrşit, diferitele procedee aplicate pentru separarea fracţiunilor.

Aşa cum s-a spus mai înainte, domeniul industriei petrochimice — definit, de altfel, prin convenţii arbitrare şi variabile — cuprinde, pe lîngă procedeele de separare a componenţilor puri, şi o serie de date de transformare chimică a hidrocarburilor şi a unora din compuşii cu oxigen, sulf şi azot, de asemenea existenţi în ţiţeiuri (această din urmă parte reprezentînd un volum cu mult mai redus de probleme industriale).

Domeniul corespunzător acestei largi caracterizări ar cuprinde deci procesele de separare în stare pură a hidrocarburilor (din gaze, ţiţeiuri şi fracţiuni de diverse origini), procese de sinteză (şi separare din amestecul rezultat) a unor hidrocarburi pure, pentru care fabricarea prin separare din materii prime naturale este mai puţin economică şi, în sfîrşit, procese de transformare chimică a hidrocarburilor separate în produşi intermediari (materii prime pentru industria chimică propriu-zisă) sau chiar în produşi finiţi.

O mare parte din aceste probleme, inclusiv o serie de procese de transformare chimică (ca, de exemplu : descompunerea termică şi catalitică, izomerizarea, alchilarea şi polimerizarea, în cazul fabricării carburanţilor şi lubrifianţilor), au fost tratate la celelalte cursuri.

Cele mai importante materii prime din clasa hidrocarburilor, obţinute industrial prin separare din fracţiuni de ţiţei şi gaze sînt, pînă în momentul de faţă, hidrocarburile parafinice şi olefinice între C_2 şi C_5 (metan — pentan, etenă — amilenă), ciclohexanul, metil-ciclohexanul, benzenul, toluenul, *o*-, *m*- şi *p*- xilenul (grupul din urmă este denumit tehnologic pe scurt B.T.X.).

Pentru a ajunge la producţia necesară industriei petrochimice se aplică, pe lîngă procedeele de separare, şi procedee de sinteză, care permit obţinerea unor noi cantităţi de : etenă, propenă, olefine C_4, grupul de cinci hidrocarburi aromatice B.T.X., cît şi, în ultimul timp, naftalină.

O parte din procedeele de sinteză aplicate în aceste cazuri utilizează ca materii prime hidrocarburi practic pure ca, de exemplu, etan, propan, *n*-butan, izobutan, la fabricarea etenei, propenei, *n*-butenelor, izobutenei şi amestecuri de alcani şi cicloalcani C_6—C_8 la fabricarea benzenului, toluenului sau a xilenilor etc. O altă parte din procedeele de sinteză aplicate în aceste cazuri utilizează ca materie primă fracţiuni de gaze sau de ţiţei conţinînd amestecuri — mai mult sau mai puţin cunoscute — de hidrocarburi (gaze C_2—C_4, benzine, lampant, fracţiuni grele), care duc la obţinerea unor amestecuri conţinînd concentraţii mari în hidrocarburile enumerate mai sus.

Se aplică, de asemenea, procedee de sinteză şi pentru fabricarea următoarelor hidrocarburi, care nu se găsesc de obicei în concentraţii exploatabile în diferitele fracţiuni de ţiţei şi gaze din rafinării : acetilenă, butadienă, metil-butadienă (izopren), pentene (amilene), ciclopentadienă, izooctene, izooctan, etil-benzen, izopropil-benzen, stiren, metil-stiren, difenil.

Un număr relativ mic de procedee de *sinteză* din industria petrochimică, în care *se obţin produse finite* (produse de consum), întrebuinţează ca *materie primă* direct fracţiuni de gaze sau de ţiţei, conţinînd amestecuri de hidrocarburi. Printre acestea citām : unele procedee (de exemplu, procedeul uzinei „Petrochim" — Ploieşti) de fabricarea detergenţilor de tip alchil-aril-sulfonici (materie primă : benzine de cracare), fabricarea emulgatorilor de tip „mersol" (materie primă : lampant sau motorină parafinoasă), fabricarea de acizi graşi, prin oxidarea amestecurilor de parafine solide sau lichide, fabricarea de săpunuri naftenice (materie primă : fracţiuni de lampant şi de ulei), fabricarea amestecurilor de crezoli (materie primă : benzine de cracare) etc.

Se vede, deci, că pentru definirea materiei prime este necesar, în acest caz, să se precizeze etapa de transformare chimică luată drept referinţă într-o industrie cuprinzînd numeroase fabricaţii succesive.

Ţinînd seama de faptul că, în momentul de faţă, cea mai mare parte din procedeele de sinteză din industria petrochimică utilizează ca materie primă indivizi chimici practic puri (hidrocarburi), se poate spune că principalele materii prime folosite în etape de sinteză în această industrie sînt cele 30—40 de hidrocarburi (parafine, cicloparafine, olefine, acetilenă şi aromatice, avînd pînă la circa 10 atomi de carbon în moleculă) enumerate mai sus şi, evident, ceilalţi reactanţi utilizaţi în cantităţi considerabile în procesele petrochimice (H_2, O_2, CO, SO_2, SO_3, Cl_2, HCl, HNO_3, H_2SO_4, $NaOH$ etc.).

Posibilităţile de obţinere a acestor hidrocarburi prin separare sînt determinate, aşa cum se ştie, de concentraţia în care se găsesc în ţiţei şi gaze, şi de compoziţia globală a acestora.

S-au dovedit astfel aplicabile economic, pe scară industrială, procedeele de separare din gaze de zăcămînt sau de rafinărie şi din fracţiuni lichide de la prelucrarea ţiţeiului a hidrocarburilor avînd pînă la *opt atomi de carbon* (deci cu puncte de fierbere cuprinse în intervalul benzinei uşoare, cu final circa 150°C).

Procedeele foarte recente de fabricare a naftalinei ($C_{10}H_8$) sînt procedee de sinteză (dezalchilare) şi utilizează o fracţiune corespunzătoare lampantului (p. f. 260—280°C), obţinută la cracarea catalitică.

Se știe că separarea economică din fracțiuni de țiței a hidrocarburilor cu un număr mai mare de atomi de carbon este legată de dificultăți foarte mari, datorită marelui număr de indivizi chimici existenți în amestec.[1]

De altfel, în stadiul actual de dezvoltare a industriei petrochimice, posibilitățile de valorificare economică în această direcție a hidrocarburilor pure, cu număr mare de atomi de carbon și cu structuri atît de diverse, nu sînt încă bine cunoscute.

În momentul de față are loc o dezvoltare arborescentă, în care se pleacă de la un număr relativ redus de hidrocarburi pure (așa cum s-a văzut, de circa 30—40) și se tinde a se obține un număr cît mai mare de produse, din ce în ce mai diverse, corespunzînd din ce în ce mai bine utilizărilor.

În acord cu cele spuse mai sus, discutarea compoziției diverselor tipuri de țițeiuri (parafinos, naftenic, aromatic, mixte etc.) este mai puțin semnificativă, ca atare, pentru aprecierea bazei de materii prime pentru industria petrochimică, întrucît se referă, în mare parte, la caracteristicile fracțiunilor cu mai mult de 10 atomi de carbon. Această compoziție este însă extrem de importantă pentru aplicarea procedeelor termocatalitice (distructive) de prelucrare a fracțiunilor de țiței, procedee care furnizează, astfel, o mare parte din materiile prime necesare industriei petrochimice.

Din cei 125 indivizi chimici separați în laborator din benzina de Ponca (și existenți în concentrații care variază între 0,1 și 1%), numai circa 8 (izopentan, ciclohexan, benzen, toluen, etil-benzen, *o*-, *m*- și *p*-xilen) fac obiectul aplicării unui procedeu industrial de separare din benzină și circa 2 (metil-ciclohexan, izopropil-benzen) fac obiectul aplicării unui procedeu de separare la scară semiindustrială (sau poate la scară industrială, în curs de montare, dar fără a fi descrise în literatură, ca atare, pînă acum).

Este cît se poate de necesar pentru un inginer tehnolog de petrol să confrunte marele număr de posibilități de valorificare ce pot fi imaginate pe baza diversității componenților existenți în țiței cu realizările tehnologice concrete și să cunoască, *în fiecare etapă de dezvoltare*, motivele care determină această discrepanță.

---

[1] C. Creangă, *Curs de chimia țițeiului*, Editura didactică și pedagogică, București (1962).

A. N. Sachanen, „*Hidrocarburi în benzine, petroluri lampante, motorine și uleiuri*", în vol. I din *Chimia hidrocarburilor din petrol*, Reinhold, New York (1954), p. 5.

Se reamintește că fracțiunile de benzină (p.f. 50—200°C) conțin hidrocarburi C_4—C_{12}, cele de lampant (p.f. 175—275°C) hidrocarburi C_9—C_{16}, cele de motorină (p.f. 200—360°C) hidrocarburi C_{15}—C_{25}, iar cele de uleiuri (p.f. > 300°) hidrocarburi C_{20}—C_{70}. Numărul hidrocarburilor *cu opt* atomi de carbon, izomere posibile, este în seria parafinică de 18, în seria cicloparafinelor de 14, în seria alchil-aromaticelor de 4.

Numărul hidrocarburilor cu 20 atomi de carbon, izomere posibile, este numai în seria parafinelor de 366 319. Este adevărat că nu tot acest număr enorm de izomeri, teoretic posibili, se găsesc realmente în țițeiuri, ci un număr mult mai redus (se pare numai de cîteva sute), dar suficient pentru a face procedeele de separare, cunoscute pînă acum, neeconomice la fracțiuni grele.

Stadiul actual al acestor posibilități este rezumat, într-o formă simplă, în schema următoare :

Materii prime[1]

			Compuşi valorificați în industria petrochimică
Gaze de zăcămînt (gaze naturale)	*Gaze* din zăcămintele conținînd în cea mai mare parte componenți gazoşi („gaze naturale") *Gaze* ce însoțesc zăcămintele de țiței („gaze de sondă")[2]		Hidrocarburi saturate gazoase C_1—C_4 şi izopentan Uneori H_2S şi rar heliu
	Gaze de rafinărie	*Gaze* de la distilarea „primară" a țițeiului *Gaze* de la stabilizarea gazolinelor şi benzinelor	Hidrocarburi saturate gazoase, ca mai sus, şi izopentan
		Gaze rezultate în procedeele de prelucrare termică şi catalitică distructivă	Hidrocarburi saturate gazoase, ca mai sus, şi hidrocarburi olefinice C_1—C_5 H_2S şi mercaptani
Țiței şi fracțiuni rezultate la prelucrare	Fracțiuni lichide	*Gazoline* *Benzinele de distilare* „primară" şi cele obținute prin diferite procedee termocatalitice	*n*-pentan Izopentan Ciclohexan Metil-ciclohexan B.T.X. Etil-benzen Extracte aromatice Crezoli
		Petrol lampant Motorină	Fracțiuni parafinoase pentru sulfoclorurare Fracțiuni aromatice pentru dezalchilare în naftaline Ca atare, pentru extracții de acizi naftenici
	Fracțiuni solide („Parafină")	Ca atare în procedee de oxidare în acizi grași Ca atare pentru fabricarea clorparafinei	

1. GAZE „NATURALE"

Reamintim că distribuția componenților din diversele zăcăminte de gaze „naturale" de pe glob variază în limite largi. Conținutul în metan, de exemplu, al

[1] Nu s-au menționat în această schemă fracțiunile — gazoase, lichide şi solide — obținute în procedeele de fabricație a benzinelor sintetice (Bergius şi Fischer-Tropsch), pentru că aceste procedee sînt ele înseşi procedee de sinteză, deşi produc simultan şi materii prime analoge celor naturale.

[2] S-a menționat şi denumirea tehnologică curentă, deşi gazele de „sondă" sînt tot atît de „naturale" ca şi gazele „naturale", care, la rîndul lor, se obțin şi ele prin sonde, ca şi gazele de „sondă".

gazelor „naturale uscate“ (după condensarea hidrocarburilor cu mai mult de C_5) variază între 2,8%—volume (Walden-S.U.A., restul fiind CO_2) și 99% (Sărmășel-R.P.R. sau Péchelbronn-Franța)[1].

Se cunosc zăcăminte conținînd pînă la 18% H_2S (Wyoming-S.U.A., Lacq-Franța), care fac obiectul unei fabricații de sulf. Pentru industria petrochimică este important conținutul de etan din gazele naturale (materie primă pentru etenă), mai cu seamă pentru țările care posedă zăcăminte mari de gaze, dar mici de țiței.

Conținutul în etan al gazelor naturale — „uscate“ — variază între 0% (Péchelbronn-Franța) și 21% (Gorki-U.R.S.S.[2]).

În general, conținutul în hidrocarburi superioare metanului variază —pentru gaze „umede“ — între 0% (Sărmășel-R.P.R.) și 45% (Groznîi-U.R.S.S.) —54% (Iran)[3].

Pentru fabricarea etenei, în afară de fracțiuni lichide se pot utiliza drept materie primă etan, mai mult sau mai puțin pur, și amestecuri — în diverse proporții — de etan și propan. În ambele cazuri, materia primă se poate obține din gazele naturale cu un conținut convenabil de etan și propan.

Majoritatea zăcămintelor importante de gaze conțin între 3 și 4% (vol.) etan și 1,5—2% (vol.) propan[4]. Pentru a nu diminua puterea calorică a gazelor, nu se separă mai mult de 40% din etanul existent în gaze, dat fiind însă volumul foarte mare[5] al producției de gaze (de ordinul sutelor de miliarde de metri cubi anual), cantitatea de etan, astfel disponibilă, este apreciabilă și depășește mult pe aceea disponibilă în gazele de rafinărie.

Rentabilitatea valorificării etanului din gazele naturale, prin transformare în etenă (cu un randament de 75%), este funcție de distribuția producției de propan între următoarele întrebuințări: utilizarea lui drept combustibil ușor transportabil (ca gaz lichefiabil), transformare în etenă și propenă (producție simultană obligată), alte transformări chimice (oxidare, clorurare) și, de asemenea, de rentabilitatea procedeelor noi de fabricare a etenei din fracțiuni lichide.

Pînă în 1954, în S.U.A., de exemplu, circa 40% din producția totală de etenă se baza pe etanul separat din gazele naturale, circa 50% pe utilizarea propanului ca materie primă și numai circa 10% din producția de etenă se datora procedeelor de separare a etenei conținute în gazele de cracare din rafinării[6]. În Europa, se pare că circa 60% din producția de etenă se obținea prin cracarea fracțiunilor lichide de petrol și numai 40% din celelalte surse.

Este însă probabil că datorită creșterii vertiginoase a necesităților de etenă (circa 2 milioane t/an în 1960) și a evoluției procedeelor de obținere a acesteia[7], acest tablou să fi suferit schimbări apreciabile.

---

[1] F. Asinger, *Chimia și tehnologia hidrocarburilor parafinice*, Akademie — Verlag Berlin (1956), p. 13.

[2] J. Iukelson, *Tehnologia sintezei organice de bază*, Editura tehnică (1960), p. 32.

[3] F. Asinger, *loc. cit.*, p. 13.

[4] F. Asinger, *loc. cit.*, p. 18.

[5] Gas Age, vol. 33, nr. 7 (1954), p. 113. D. Stark, *Petroleum Refiner*, vol. 32, nr. 6 (1953), p. 139.

[6] Chem. Week, Iunie (1958), p. 89.

[7] Cantități apreciabile de etenă se obțin la aplicarea procedeelor noi (experimentate în 1959—1960) de fabricarea simultană a etenei și acetilenei, din fracțiuni lichide.

Propanul, butanul, *n*-pentanul și izopentanul separate din gazele naturale și de la instalațiile de stabilizare a gazolinelor, obținute din unele gaze „naturale" (și așa cum se știe din gazolinele din gazele de „sondă" de la zăcămintele de țiței, în instalații de „dezbenzinare"), pot fi utilizate ca materii prime în industria petrochimică, la fabricarea propenei și butenelor, cît și în procedeele de oxidare, la fabricarea simultană a alcoolilor, aldehidelor și acizilor cu un număr egal sau mai mic de atomi de carbon. Evident că utilizarea în industria chimică a hidrocarburilor saturate gazoase din această sursă și nu din gazele de rafinărie este funcție și de costul transportului lor de la locul de producție la combinatul petrochimic.

Gazele „naturale" din R.P.R. conțin în marea majoritate a cazurilor metan practic pur și nu pun astfel de probleme, spre deosebire de diversitatea compoziției[1] gazelor „naturale" din alte regiuni de pe glob.

O cantitate mare de metan este întrebuințată la fabricarea hidrogenului necesar producției amoniacului sintetic (în S.U.A., 86% din producția de amoniac se bazează pe gaze naturale), de asemenea, o parte importantă este utilizată la fabricarea gazului de sinteză. Cea mai mare parte din metanol (82%) este produsă în această țară din gaz de sinteză și numai 7% prin oxidarea propanului și a butanului[2].

2. GAZE DE SONDĂ

Compoziția gazelor naturale separate o dată cu extracția țițeiului din zăcămînt variază de asemenea cu condițiile de lucru, în proporții apreciabile, datorită conținutului mai mare de hidrocarburi lichefiabile, în condiții de presiune și temperatură ușor accesibile (C_3—C_4) și de hidrocarburi lichide (C_5—C_8)[3]. Aceste probleme s-au studiat de altfel la cursurile de Tehnologia țițeiului, de Procese și aparate și de Chimia țițeiului. Recent s-au publicat date prețioase asupra compoziției gazelor de sondă din R.P.R.[4], determinate la Institutul Petrochim.

Din punct de vedere al bazei de materii prime pentru industria petrochimică, aceste gaze conțin un număr de hidrocarburi utilizabile diferite (alcani

---

[1] Date analitice și economice asupra zăcămintelor de gaze existente pe glob se pot găsi în următoarele lucrări :

I. Iukelson, *loc. cit.*; A. Bowen, *Science of Petroleum*, Oxford University Pres., vol. II (1938), p. 1500;

F. Asinger, *loc. cit.*, p. 13;

M. Constantinescu, „Gazul metan", în *Manualul inginerului chimist*, vol. VI, Editura tehnică (1959);

D. Mac Roberts și T. Legatiki, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, Reinhold, New York, vol. I (1954), p. 1;

Erdöl und Kohle, nr. 7 (1954), p. 51;

S. Obreadcikov, I. Cernojukov, *Chimia țițeiului și a gazelor*, Goshimizdat, Moscova (1946);

V. Fastovski, *Metanul*, Oghizdat, Moscova (1947).

[2] Chem. Eng. (1955), p. 266.

[3] Reamintim că din 1 m^3 gaz de sondă „umed" („bogat") se pot extrage între 40 și 250 g gazolină „brută" („nestabilizată").

[4] Gh. Rădulescu, *Proprietățile țițeiurilor romînești*, Editura Academiei R.P.R. (1961), p. 350.

C_1—C_6) mai mare decît zăcămintele de gaze naturale care nu însoțesc zăcămintele de țiței și care la noi în țară conțin numai metan, practic pur.

Desigur că pentru fabricarea unor anumite produse chimice (de exemplu derivați clorurați ai metanului, nitro-metan etc.) aceasta constituie un avantaj apreciabil.

În planul de perspectivă se va lua în considerație posibilitatea valorificării etanului din aceste gaze. Conținutul în metan din aceste gaze, după dezbenzinare, variază la noi în țară între 89% (Berca) și 41% (Gura Ocniței), iar conținutul în etan între 10% (Hîrșa) și 5% (Berca).

În unele cazuri s-a observat un conținut de circa 3% H_2S (Gafița-Cîmpina), dar pentru moment, la noi în țară, volumul acestei producții nu permite luarea în considerație a unei fabricații de sulf, ci pune în primul rînd problema luptei împotriva coroziunii.

O parte din componentele gazoase din gazele de sondă rămîn în cursul operațiilor de dezbenzinare, în gazolină. Astfel, unele gazoline pot conține[1] între 1 și 12% (vol.) propan, între 2 și 12% izobutan și între 13 și 31% butan normal.

De remarcat raportul dintre conținutul procentual de butan normal și conținutul procentual de izobutan, care variază în acest caz între limite foarte largi. Această variație este probabil funcție, în cea mai mare parte, de condițiile de lucru și mai puțin de compoziția materiei prime.

3. GAZE DE RAFINĂRIE

Se știe că principalele grupe de componenți gazoși obținuți în rafinărie sînt gazele rezultate după operațiile de „stabilizare" a gazolinelor și benzinelor (gazoline din gaze naturale de „sondă" sau benzine de „cracare") și gazele rezultate din procedeele de prelucrare termică și catalitică a țițeiurilor și a fracțiunilor de țiței, studiate la cursul de Tehnologia țițeiului.

Conținutul inițial al țițeiurilor în hidrocarburi gazoase dizolvate — separabile în cursul operațiilor de distilare „primară" — variază mult cu natura, condițiile de extracție și transport ale țițeiurilor și se situează, de obicei[2], sub 0,3% propan și între 0,2 și 1,4% butani.

Gazele rezultate în instalațiile de stabilizare a gazolinelor (situate uneori în rafinărie și nu numai la schelă) au, după răcire și comprimare la 25 at, compoziții care variază[3] între următoarele valori :

	% *greutate*
CH_4	0—1
C_2H_6	0,8—3,5
C_3H_8	27 —32
i-C_4H_{10}	11 —15
n-C_4H_{10}	32 —42
i-C_5H_{12}	~ 2
n-C_5H_{12}	~12
reziduu	2 — 4

[1] Gh. Rădulescu, *loc. cit.*
[2] *Idem*, p. 352.
[3] *Ibidem*.

C_1—C_6) mai mare decît zăcămintele de gaze naturale care nu însoțesc zăcămintele de țiței și care la noi în țară conțin numai metan, practic pur.

Desigur că pentru fabricarea unor anumite produse chimice (de exemplu derivați clorurați ai metanului, nitro-metan etc.) aceasta constituie un avantaj apreciabil.

În planul de perspectivă se va lua în considerație posibilitatea valorificării etanului din aceste gaze. Conținutul în metan din aceste gaze, după dezbenzinare, variază la noi în țară între 89% (Berca) și 41% (Gura Ocniței), iar conținutul în etan între 10% (Hîrșa) și 5% (Berca).

În unele cazuri s-a observat un conținut de circa 3% H_2S (Gafița-Cîmpina), dar pentru moment, la noi în țară, volumul acestei producții nu permite luarea în considerație a unei fabricații de sulf, ci pune în primul rînd problema luptei împotriva coroziunii.

O parte din componentele gazoase din gazele de sondă rămîn în cursul operațiilor de dezbenzinare, în gazolină. Astfel, unele gazoline pot conține[1] între 1 și 12% (vol.) propan, între 2 și 12% izobutan și între 13 și 31% butan normal.

De remarcat raportul dintre conținutul procentual de butan normal și conținutul procentual de izobutan, care variază în acest caz între limite foarte largi. Această variație este probabil funcție, în cea mai mare parte, de condițiile de lucru și mai puțin de compoziția materiei prime.

3. GAZE DE RAFINĂRIE

Se știe că principalele grupe de componenți gazoși obținuți în rafinărie sînt gazele rezultate după operațiile de „stabilizare" a gazolinelor și benzinelor (gazoline din gaze naturale de „sondă" sau benzine de „cracare") și gazele rezultate din procedeele de prelucrare termică și catalitică a țițeiurilor și a fracțiunilor de țiței, studiate la cursul de Tehnologia țițeiului.

Conținutul inițial al țițeiurilor în hidrocarburi gazoase dizolvate — separabile în cursul operațiilor de distilare „primară" — variază mult cu natura, condițiile de extracție și transport ale țițeiurilor și se situează, de obicei[2], sub 0,3% propan și între 0,2 și 1,4% butani.

Gazele rezultate în instalațiile de stabilizare a gazolinelor (situate uneori în rafinărie și nu numai la schelă) au, după răcire și comprimare la 25 at, compoziții care variază[3] între următoarele valori:

	% *greutate*
CH_4	0—1
C_2H_6	0,8—3,5
C_3H_8	27 —32
i-C_4H_{10}	11 —15
n-C_4H_{10}	32 —42
i-C_5H_{12}	~ 2
n-C_5H_{12}	~12
reziduu	2 — 4

[1] Gh. Rădulescu, *loc. cit.*
[2] *Idem*, p. 352.
[3] *Ibidem.*

Compoziţia gazelor rezultate în instalaţiile de stabilizare este funcţie de modul lor de operare şi de scopurile fabricaţiei (fabricaţii de carburanţi cu anume cifră octanică şi anume tensiune de vapori, fabricaţii de gaze uşor lichefiabile, utilizate drept combustibil), fiind pe larg discutată la celelalte cursuri.

Gaze rezultate la aplicarea procedeelor de prelucrare termică şi catalitică. Discutarea compoziţiei acestor gaze a fost făcută pe larg în cadrul studiului proceselor distructive de prelucrare a ţiţeiului, al proceselor de separare a componenţilor lor şi cuprinde un mare număr de probleme.

Subliniem aici, în primul rînd, că utilizarea numeroaselor date din literatură, de multe ori contradictorii, privind compoziţia amestecurilor de gaze rezultate în diferite procedee de prelucrare a ţiţeiului, necesită luarea în consideraţie a tuturor condiţiilor de lucru : natura materiei prime, etapa de fabricaţie, caracteristicile particulare unei instalaţii tip, seriozitatea sursei de informaţie etc.

Reamintim mai jos cîteva date generale importante pentru industria petrochimică, legate de sarcinile de dezvoltare din planul de şase ani, trasate de Congresul al III-lea al P.M.R. pentru valorificarea superioară a ţiţeiului.

Randamentul de gaze în procedeele termice de cracare, în procedeele în fază gazoasă şi în procedeele catalitice, variază în limitele de mai jos [1].

Procedeu de cracare	*Randament, % greutate (materie primă: distilate grele)*
termic vapori-lichid	7—10
termic în fază de vapori	20—25
termic reformare termică	15—20
cracare catalitică	12—18

Compoziţia gazelor rezultate în unele procedee de cracare este dată în tabela 3.

În intervalele de valori indicate în tabela 3 sînt cuprinse şi compoziţiile gazelor obţinute atunci cînd instalaţiile de cracare termică funcţionează cu formare de cocs şi cu formare de păcură de cracare (reziduu lichid).

Totuşi, intervalul de valori între care variază aceste date este apreciabil de larg şi este probabil că se datoreşte unui număr mare de factori şi de altă natură nu numai celor de operare ai instalaţiilor.

Raportul $\frac{\%\ \text{etan}}{\%\ \text{etenă}}$ (atît de important în procesul de separare a etenei) variază între 4 şi 5; raportul $\frac{\%\ \text{propan}}{\%\ \text{propenă}}$ în jurul lui 2 — foarte rar 3, iar raportul $\frac{\%\ \text{butani}}{\%\ \text{butene}}$, între 0,7—1,5.

---

[1] A. Sachanen, *Componenţii chimici ai petrolului*, Reinhold, New York (1945); F. Asinger, *loc. cit.*, vol. II, p. 13.

Tabela 3

Compoziția gazelor rezultate în procedee termice de cracare, în sistem vapori-lichid, a păcurii parafinoase în R.P.R. după datele Institutului Petrochim [1], în % greutate, după stabilizare

Componenți	Țițeiuri din Muntenia	Țițeiuri din Moldova
CH_4+H_2	17—26	23
C_2H_4	2— 5	4
C_2H_6	10—24	16
C_3H_6	5— 8	10
C_3H_8	16—27	19
C_4H_8	1,5—10	~ 10 [2% i-C_4H_8—8%.n-C_4H_8]
C_4H_{10}	10—21	butani + butene : 4—12
C_5H_{10} C_5H_{12}	3— 8	—
% S	0,2—0,5	0,77

[1] Gh. Rădulescu, *loc. cit.*, p. 336.

Tabela 4

Compoziția gazelor rezultate în procedeele de prelucrare a țițeiului

Componenți	Cracare			Piroliza (700°C)			
	termică sub pres. gaz-lichid	în fază de vapori	catalitică, gaz-lichid	petrolului lampant	reziduurilor grele de țiței	gazolinei	distilare primară
	Componenți, în % vol.						
Hidrogen	3—4	7—9	5—6	12,1	24,5	9,5	1
Metan	40—50	28—30	10	41,7	31,9	25,6	11—46
Etan	17—18	13—14	3—5	9,8	7,6	5,5	3—17
Propan	10—15	3—4	16—20	2,1	0,5	2,7	9—28
Butani	5—6	1—1,5	42—46	0,2	3,0	3,2	14—34
Total hidrocarburi saturate C_1—C_4	72—89	45—50	71—80	65,9	67,5	46,5	37—90
Etenă	2—3	20—23	3	18,9	27,0	24,3	—
Propenă	6—8	15—18	6—11	10,3	3,8	14,9	—
Butene	4,5	6—10	5—6	5,1	—	11,3	—
Total hidrocarburi nesaturate C_2—C_4	12—16	41—51	14—20	34,3	30,8	50,5	—
Hidrocarburi saturate și nesaturate C_5 și superioare	4	3	5—12	2—3	1—7	3,2	—
Randamente produși gazoși, % față de materia primă inițială	6—10	30—33	—	40—50	—	—	—

În gazele de la instalațiile din Moldova, raportul $\frac{\%\ \text{etan}}{\%\ \text{etenă}}$ variază după datele Institutului Petrochim între 2,4 și 4, raportul $\frac{\%\ \text{propan}}{\%\ \text{propenă}}$, între 1,6 și 2, iar raportul $\frac{\%\ \text{butan}}{\%\ \text{butenă}}$, între 0,9 și 1,5, deci mai mici.

Pentru a ilustra diversele posibilități de obținere a hidrocarburilor gazoase pentru industria petrochimică dăm în tabelele 4 și 5 compoziția gazelor de cracare [1], obținute în principalele procedee de prelucrare a țițeiului.

Tabela 5

Variația raportului între conținutul procentual în olefină și conținutul procentual în parafină cu același număr de atomi de carbon, în gaze provenind din diferite procedee[2]

Numărul atomilor de carbon	Cracare termică, motorină	Reformare termică, benzină grea	Cracare catalitică, motorină
Fracția C_2 $\frac{\%\ C_2H_4}{\%\ C_2H_6}$:	0,13	0,24	0,86
% conținut etenă	11,7 %	19,6 %	46, 7%
Fracția C_3 $\frac{\%\ C_3H_6}{\%\ C_3H_8}$:	0,45	0,73	3
% conținut propenă	33 %	42,3 %	75 %
Fracția C_4 $\frac{\%\ C_4H_8}{\%C_4H_{10}}$:	0,38	0,55	1,9
% conținut butene	27,7 %	48,7 %	45,0 %

În cazul unor procedee de cracare catalitică, randamentul total în gaze este mai mic (în special în C_1—C_2), dar concentrația olefinelor în fracțiunile C_2,C_3,C_4 este apreciabil mai mare, ceea ce mărește economicitatea proceselor de separare.

Randamentul în propenă, butene și butani [3], în diverse procedee, se vede în tabela 6.

Tabela 6

Randamentul, în % vol. (față de motorina inițială)

Componenți	Cracare termică	Cracare catalitică „termofor“	Cracare catalitică în pat fluidizat
Propenă	0,7	2,5	3,7
Butene	1,9	4,7	9,1
Butani	2,1	8,8	9,1
Total	4,7	16	21,9

[1] După J. Iukelson, *loc. cit.*, p. 33.
[2] După F. Asinger, *Chimia și tehnologia monoolefinelor*, Akademie — Verlag, Berlin (1957), p. 14.
[3] P. Keith, G. Schuman, Erdöl und Kohle, nr. 6 (1953), p. 654.

Randamentele în hidrocarburi gazoase obținute într-o instalație de reformare termică (la 605°C) a benzinelor grele sînt date în% vol. [1] (față de materia primă) mai jos :

Randamentul, în % vol. (față de materia primă)	
etenă	6
propenă	7
butene	2,2

Randamentul în fracții lichide (benzină de reformare) este de circa 80%. Totuși, datele indicate în literatură pentru aceste procese variază mult.

De asemenea, trebuie reamintit că gazele din instalațiile de reformare catalitică a benzinelor grele nu conțin procente ridicate de olefine, așa cum se vede în exemplul de mai jos, unde se dă conținutul în H_2 și hidrocarburi C_1 — C_4 în % vol. a unor astfel de gaze [2] :

	% vol. în amestec
$CH_4 + H_2$	0,8
C_2H_6	1,1
C_3H_8	3,4
C_4H_{10}	5,0
C_5H_{12} și hidrocarburi superioare	89,7

O fracțiune frecvent utilizată la separarea propenei este amestecul de gaze obținut la stabilizarea benzinelor de cracare termică și care are, de obicei, următoarea compoziție [3] (v. și tabela 7) :

	% vol.
C_2H_4	2—3
C_2H_6	6—12
C_3H_6	21—30
C_3H_8	38—50
C_4H_8	4—13
C_4H_{10}	4—17

---

[1] A. Sachanen, *Prelucrarea petrolului*, Reinhold, New York (1948), p. 256.
[2] H. Whalley, Chem. Ind., nr. 3 (1953), p. 8.
[3] F. Goldstein, *Industria petrochimică*, E. Spon, Londra (1958), p. 114.

Tabela 7

Compoziția fracțiunii C_4 (butan — butene) rezultată în instalațiile de stabilizare a benzinelor, obținute după diverse procedee de cracare (în % vol.)

Component	Termic, vapori-lichid sub presiune ridicată	Termic, vapori	catalitic, termofor	Catalitic, fluid
n-C_4	49	10—12	12	10
i-C_4	11,4	—	58	48
n-C_4	28	50—55	22,5	32
i-C_4	10	20—24	7,5	10
Butadienă	0,9	12—14	—	—

Randamentele globale în fracțiune C_4 variază, pentru aceste diverse procedee, între 4 și 8% (greutate) față de materia primă.

Compoziția gazelor [2] rezultate la piroliza etanului, propanului, amestecurilor de etan-propan este dată în tabela 8.

Tabela 8

Date comparative: compoziția gazelor de la piroliza motorinei, țițeiului, etanului și propanului

Alimentare Temperatura, °C Presiunea at	Motorină 700 1	Țiței 920 3	Propan 750 2	Propan etan (cu recirculare) 780 3	Etan 800 2	Etan (piroliză cu O_2) 880 0—5
Compoziția gazului, % vol.						
H_2	11	18	11	11	36	27
CH_4	25	30	26	33	4	8
C_2H_4	25	35	24	25	23	31
C_2H_6	11	4	4	11	26	17
C_3H_6	{ 22	13	15	12 }		
C_3H_8			17	4 }	1	{ 3
C_4 și superioare	6	—	3	4 }		—
CO	—	—	—	—	—	10
N_2,CO_2,O_2	—	—	—	—	—	4

4. FRACȚIUNI LICHIDE

Cele mai importante fracțiuni lichide ca bază de materii prime pentru industria petrochimică sînt gazolina (obținută prin dezbenzinarea gazelor naturale de la sonde sau a gazelor de cracare din rafinării) și benzinele ușoare (de distilare primară sau de cracare). S-au arătat problemele dificile ce se pun la separarea indivizilor chimici din fracțiunile grele și, de asemenea, întrebuințările pe care le au în industria petrochimică, ca atare.

Principalii componenți lichizi separați din gazolină, în acest scop, sînt pentanul normal și izopentanul (tabela 9).

[1] A. Sachanen, *Prelucrarea petrolului*, ed. II-a, New York (1948), p. 543; F. Asinger, *loc. cit.*, pp. 38, 39.
[2] F. Goldstein, *loc. cit.*, p. 109.

Cantitățile întrebuințate, deocamdată, în industria petrochimică (pentru clor-pentan, alcooli amilici, iar în cazul izopentanului la fabricarea izoprenului) sînt apreciabil mai mici decît cantitățile întrebuințate în industria de petrol, pentru mărirea cifrei octanice a benzinelor.

Tabela 9

Compoziția unor gazoline brute, stabilizate și debutanizate, % vol.[1]

Gazolină	brută	stabilizată	debutanizată
C_2H_6	1,5	—	—
C_3H_6	14,7		
i-C_4H_{10}	10,2	1,5	
n-C_4H_{10}	30,3	15,3	3,2
i-C_5	4,8	7,2	8,5
n-C_5	15,0	21	24,5
Hidrocarburi superioare	23,5	55	63,8

Gazolinele brute, a căror compoziție variază mult, pot conține pînă la 58% vol. propan și butan, pe cînd cele stabilizate conțin pînă la 20% butan. Raportul dintre conținutul n-butan și conținutul în izopentan variază între 3/1 și 2/1. Raportul dintre conținutul în n-pentan și conținutul în izopentan (2-metil-butan) variază în jurul lui 1/1.

Pentanul fabricat astfel conține urme de butan și de 2,2-dimetil-butan și circa 2% tetrametil-metan (neopentan).

Fracțiunile superioare pentanilor conțin circa 10% hexan, 2,3-dimetil-butan și 2-metil-pentan.

Compoziția unei gazoline *debutanizate* din Muntenia, cu $\rho_4^{20} = 0{,}659$, 690 mm Hg presiune de vapori și distilînd 90% vol. pînă la 99°C este [2]:

	% *greutate*
C_4	0,6%
C_5 (aciclic)	61%
ciclopentan	2%
metil-ciclopentan	5%
ciclohexan	1,7%

În aceeași lucrare se dă compoziția unei fracțiuni care distilă pînă la 65°C, dintr-o gazolină din Moldova:

	% *greutate*
C_3	3,5
i-C_4	9,9
n-C_4	35,5
C_5	21,9
Reziduu	10,2

[1] A. Pralt, N. Foshet, *Science of Petroleum*, vol. 5, partea a II-a (1953), p. 109.
[2] Gh. Rădulescu, *loc. cit.*, p. 354.

Conținutul în ciclohexan, în unele benzine de distilare primară, variază între 2 și 3% (greutate) pentru acelea de tip parafinic și între 3 și 7% (greutate) pentru acelea de tip naftenic, pe cînd conținutul în metil-ciclohexan, în aceleași benzine, variază între 4—6% și 7—10% (greutate) [1].

Se citează, excepțional, totuși și benzine (p.f. 35—117°C) conținînd pînă la 15% ciclohexan și pînă la 37% metil-ciclohexan [2].

Se reamintesc datele studiate la Chimia țițeiului, privind conținutul în hidrocarburi aromatice al benzinelor de distilare primară [3] (p.f. 40—180°C). Unele benzine (Conroe Texas; Borneo) conțin circa 20% vol. aromatice C_6—C_8, iar unele fracțiuni de benzină de Arbănași, Gura-Ocniței conțin între 8 și 24% vol.

Conținutul procentual (vol.) în aromatice C_6 — C_9 în unele fracțiuni de benzine cu p.f. 40—180°C (S.U.A.) se situează între valorile medii (Sachanen) indicate mai jos (v. și tabela 10):

	% *vol.*
Benzen	0,2—1,2
Toluen	0,3—7
Etil-benzen	0,2—0,9
p-Xilen	0,3—1,8
m-Xilen	0,2—6
o-Xilen	0,2—2
Izopropil-benzen	0,1—0,3
n-Propil-benzen	0,1—0,4

Tabela 10

Compoziția benzinelor de cracare cu punct de fierbere final 204°C, obținute prin diferite procedee[4]

Procedeul	Materie primă	Compoziție, % vol.			
		aromatice	olefine	naftene	parafine
Termic vapori-lichid	Motorină parafinoasă	8	39	16	37
Termic vapori-lichid	Motorină naftenică	15	30	25	30
Reformare termică	Benzină grea	15	20	30	35
Fază gazoasă	Motorină	20	45	15	20
Catalitic la 454°C	Motorină parafinoasă	15	16	23	46
Catalitic la 454°C	Motorină naftenică	22	13	32	33
Catalitic la 525°C	Motorină parafinoasă	40	5	19	36
Reformare catalitică	Benzină grea	28	5	26	41

Separarea indivizilor chimici în stare pură din aceste amestecuri este realizabilă, din punct de vedere economic, pentru pentanii izomeri și pentru hidrocarburile aromatice din grupul B.T.X.

---

[1] A. Sachanen în *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. I, Reinhold, New York. (1954), pp. 14, 15.
[2] *Ibidem.*
[3] *Idem, Prelucrarea petrolului*, Reinhold, New York (1948), p. 477.
[3] C. Creangă, *Curs de chimia țițeiului, loc. cit.*, p. 198.
[4] *Ibidem.*

Separarea hidrocarburilor olefinice, în stare pură, din benzine cracate nu este pînă acum realizabilă economic, deși în cazul dodecenei, de exemplu, ar fi extrem de interesantă. Este destul să menționăm că între 41 și 73°C fierb patru hidrocarburi parafinice, patru diolefine și două naftene.

Am menționat la începutul acestui capitol cele cîteva direcții de întrebuințare ale olefinelor din benzinele cracate, direct în amestec. Alte date analitice privind compoziția unei benzine de cracare sînt date în tabela 11.

Tabela 11

Compoziția unei benzine de cracare debutanizată cu interval de fierbere între 21 și 135 °C (conținînd 27% olefine totale) [1]

Intervalul de temperatură, °C	Componente principale	% față de materia primă	% olefine în fracțiuni (vol.)
21—29,5	i-C_5	15,5	29
	i-C_5	6,4	
29,5—38,5	n-C_5	24,4	32
	n-C_5	11,5	
38,5—54	Hidrocarburi saturate (fracțiune ciclopentan)	1,6	
	Olefine	1,6	50
54—66	Hidrocarburi saturate (fracțiune izohexan)	5,3	27
	Olefine	2	
66—71	Hidrocarburi saturate (fracțiune *n*-hexan)	6,1	22
	Olefine	0,7	
71—93,5	Hidrocarburi saturate (fracțiune izoheptan)	7,6	19
	Olefine	1,8	
93,5—101	Hidrocarburi saturate (fracțiune *n*-heptan)	3,9	15
	Olefine	0,7	
peste 101°	Hidrocarburi saturate (reziduu)	8,4	15
	Olefine	1,5	

[1] R. Goldstein, *loc. cit.*, p. 122.

O analiză mai completă numai a fracțiunii C_5, separate dintr-o benzină de cracare termică în fază vapori-lichid, este următoarea [1] :

	% vol.
i-C_5	12,9
n-C_5	9,5
Ciclopentan	2,1
2 - penten	28,8
2 - metil-buten - 1	41
2 - metil-buten - 2	38,6
Ciclopenten	1,5
Hexene și hexani	2,5

Amestecuri de olefine lichide tot atît de greu separabile se obțin și prin unele procedee de sinteză (cracarea parafinelor solide, benzină sintetică Fischer—Tropsch, polimerizarea olefinelor inferioare), care nu vor fi tratate aici.

Conținutul în ciclohexan în fracțiunea C_6 din benzinele de cracare termică este de ordinul 3%, pe cînd în aceeași fracțiune C_6 din benzinele de cracare catalitică — în pat fix sau fluid — variază în jurul a 7% [2].

Conținutul în hidrocarburi aromatice (B.T.X.) într-o benzină de cracare catalitică în strat fluidizat, cu interval de fierbere între 35 și 218°C este [3] :

	% vol.
Benzen	0,21
Toluen	2,3
Etil-benzen	1,07
o-Xilen	1,2
m-Xilen	2,3
p-Xilen	0,8

Trebuie precizat că în unele procedee de temperatură înaltă sau de cataliză selectivă (v. procedee de aromatizare în prelucrarea țițeiului) se obțin concentrații mai mari în hidrocarburi aromatice.

Conținutul în aromatice al unei benzine provenind de la reformarea termică, a unei fracțiuni naftenice este [4] :

	% vol.
Benzen	3,5
Toluen	12
Xilen	11,9
Etil-benzen	2
C_9	26

[1] N. Young, *Nation. Petr. News*, vol. 6 (1946), p. 3.
[2] W. Cody, F. Maescher, P. Cropper, *Ind. Eng. Chem.* vol. 44 (1952), p. 1859.
[3] F. Melpolder, A. Brown, S. Young, E. Headington, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 44 (1952), p. 1142.
[4] G. Read, *Petroleum, Processing* (1952), p. 839.

Recent, fracțiunile grele (lampant și motorine) de la procesele de cracare, fracțiuni care conțin naftaline, sînt utilizate în procesele de dezalchilare, pentru fabricarea naftalinei [1].

Producția hidrocarburilor aromatice din petrol, deși de mult cunoscută și aplicată pe scară industrială mică, a căpătat amploare numai după cel de-al doilea război mondial și comportă și acum aspecte economice neașteptate.

Capacitatea de reformare catalitică a crescut foarte mult în ultimii 10 ani (în unele țări de circa 150 de ori) [2], mărind mult producția potențială de B.T.X.

Pe de altă parte, numai *11%* din producția de benzen, *6%* din cea de toluen și *4%* din cea de xilen erau folosite în 1959, în industria chimică, restul mergînd la carburanți sintetici.

Obținerea benzenului din benzine este mai costisitoare decît a toluenului și a amestecului de xileni, prețul de cost al separării acestora din urmă, din petrol, fiind practic egal cu prețul toluenului și xilenilor din cărbuni. De aceea s-a luat în considerație trecerea toluenului în benzen, prin dezalchilare. Totuși, pentru încă o perioadă, producția potențială de benzen din cocserii, în Europa, acoperă se pare necesitățile industriei chimice [3].

În schimb, producția de xilen din cocserii este insuficientă azi, raportul benzen/toluen/xilen în gudroanele de cărbuni fiind 1/0,23/0,005, astfel încît sursele de xilen necesare dezvoltării industriei de fibre sintetice impun producția *p*-xilenului din petrol.

Așa cum s-a mai spus, fracțiunile superioare de petrol (uleiuri, parafine) nu sînt utilizate pentru separarea de indivizi chimici puri și caracterizarea lor face parte din domeniul celorlalte cursuri.

De asemenea, o serie de procedee de sinteză a hidrocarburilor importante pentru industria petrochimică (etenă din etan, propan și fracțiuni lichide, izobutenă din izobutan, butene și butadienă din butan, pentene din pentan, benzen și toluen prin aromatizarea parafinelor și cicloparafinelor, stiren din etil-benzen) sînt procese de descompunere termică și termocatalitică și au fost încadrate în cursul Tehnologia țițeiului, unde studiul acestor procese se face pe larg.

În același curs de Tehnologia țițeiului se încadrează o serie de sinteze aplicate și în cursul fabricațiilor de carburanți (ca, de exemplu, procesele de izomerizare : butan $\rightleftharpoons$ izobutan, metilciclopentan $\rightleftharpoons$ ciclohexan, interconversiunea xilenilor izomeri, procese de alchilare aplicate în cursul fabricării izooctanului, a etil și izopropil-benzenului, procese de polimerizare la polimeri inferiori — lichizi — aplicate la fabricarea benzinelor de polimerizare a izooctenei și a unor uleiuri lubrifiante).

---

[1] Chem. Week (1956), p. 60; Chem. Eng. (1961), p. 70.
[2] L. Hatsch, *Petroleum Refiner* (1958), p. 178.
[3] F. Goldstein, *loc. cit.*, p. 395.

Recent, fracțiunile grele (lampant și motorine) de la procesele de cracare, fracțiuni care conțin naftaline, sînt utilizate în procesele de dezalchilare, pentru fabricarea naftalinei [1].

Producția hidrocarburilor aromatice din petrol, deși de mult cunoscută și aplicată pe scară industrială mică, a căpătat amploare numai după cel de-al doilea război mondial și comportă și acum aspecte economice neașteptate.

Capacitatea de reformare catalitică a crescut foarte mult în ultimii 10 ani (în unele țări de circa 150 de ori) [2], mărind mult producția potențială de B.T.X.

Pe de altă parte, numai *11%* din producția de benzen, *6%* din cea de toluen și *4%* din cea de xilen erau folosite în 1959, în industria chimică, restul mergînd la carburanți sintetici.

Obținerea benzenului din benzine este mai costisitoare decît a toluenului și a amestecului de xileni, prețul de cost al separării acestora din urmă, din petrol, fiind practic egal cu prețul toluenului și xilenilor din cărbuni. De aceea s-a luat în considerație trecerea toluenului în benzen, prin dezalchilare. Totuși, pentru încă o perioadă, producția potențială de benzen din cocserii, în Europa, acoperă se pare necesitățile industriei chimice [3].

În schimb, producția de xilen din cocserii este insuficientă azi, raportul benzen/toluen/xilen în gudroanele de cărbuni fiind 1/0,23/0,005, astfel încît sursele de xilen necesare dezvoltării industriei de fibre sintetice impun producția *p*-xilenului din petrol.

Așa cum s-a mai spus, fracțiunile superioare de petrol (uleiuri, parafine) nu sînt utilizate pentru separarea de indivizi chimici puri și caracterizarea lor face parte din domeniul celorlalte cursuri.

De asemenea, o serie de procedee de sinteză a hidrocarburilor importante pentru industria petrochimică (etenă din etan, propan și fracțiuni lichide, izobutenă din izobutan, butene și butadienă din butan, pentene din pentan, benzen și toluen prin aromatizarea parafinelor și cicloparafinelor, stiren din etil-benzen) sînt procese de descompunere termică și termocatalitică și au fost încadrate în cursul Tehnologia țițeiului, unde studiul acestor procese se face pe larg.

În același curs de Tehnologia țițeiului se încadrează o serie de sinteze aplicate și în cursul fabricațiilor de carburanți (ca, de exemplu, procesele de izomerizare : butan $\rightleftharpoons$ izobutan, metilciclopentan $\rightleftharpoons$ ciclohexan, interconversiunea xilenilor izomeri, procese de alchilare aplicate în cursul fabricării izooctanului, a etil și izopropil-benzenului, procese de polimerizare la polimeri inferiori — lichizi — aplicate la fabricarea benzinelor de polimerizare a izooctenei și a unor uleiuri lubrifiante).

---

[1] Chem. Week (1956), p. 60; Chem. Eng. (1961), p. 70.
[2] L. Hatsch, *Petroleum Refiner* (1958), p. 178.
[3] F. Goldstein, *loc. cit.*, p. 395.

CAPITOLUL II

PROCEDEE DE SEPARARE

1. DOMENII DE APLICARE A PROCEDEELOR DE SEPARARE ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

Procedeele fizice de separare a componenților puri din amestecuri gazoase, lichide sau solide, aplicate în industria petrochimică, sînt, în marea majoritate a cazurilor, analoge sau identice celor aplicate în industria de petrol și studiate la cursul de Procese și aparate. În consecință, la acest capitol se vor enumera procedeele fizice de separare aplicate la obținerea unor anume componenți puri, se va trata tehnologia procedeului de separare a benzenului și toluenului din benzine, prin extracții cu bioxid de sulf lichid — după Edeleanu (care nu se tratează la celelalte cursuri) — și se vor discuta posibilitățile de aplicare a unor procedee de separare pe cale chimică (esterificare cu acid sulfuric, sulfonare, tratare cu ajutorul combinațiilor complexe coordinative și interstițiale, cît și alte procedee particulare).

Ansamblul principalelor procedee de separare fizic și chimic și cîteva exemple reprezentative (aplicate industrial) de aplicare a lor pentru separare de componenți puri, sînt date în următorul tablou sinoptic :

Procedee de separare			*Aplicații*
Fizice	*Fracționare* în sistem vapori-lichid	*Fracționare:* „*simplă*": Coloane cu mai puțin de 70—100 talere (teoretice)	Hidrocarburi C_1—C_3 între ele, la temperaturi joase și pres. ridicate și de fracțiunile C_4 și C_5 (pres. medii). Fracțiunea C_4 în două grupe, i-C_5 de n-C_5, C_2H_2 din gaze de reacție, clor-metani, clorură de etil, clor-benzen, stiren etc.
		Superfracționare (Coloane cu mai mult de 70—100 talere (teoretice)	1 = C_4 de i-C_4 (374 talere), m-xilen (800 talere), etil-benzen de p-xilen (350 talere), o-xilen de $m + p$-xilen (150 talere)

Procedee	Sistem / tratament	Metodă	Tip	Exemple de separări
Fizice	*Fracționare:* în sistem vapori-lichid	*Fracționare azeotropă*, antrenanți alcooli $C_1 - C_5$ anhidri: MEC		B.T.X.
		Fracționare extractivă cu solvenți: furfurol, anilină		B.T.X.; i-C_4, n-C_4, butadienă, ciclohexan, stiren, izopren
		Absorbție-desorbție Absorbanți: fracții de țiței cu greutate moleculară adecvată, hidrocarburi aromatice, compuși polari (etilcelosolv, H_2O, amide)		$C_2—C_5$, CO_2, C_2H_2, HCl, HCN, $CH_2{=}C{=}O$, CH_2O, $CH_3—CH{=}O$
	Fracționare în sistem lichid-lichid	*Extracție cu solvenți* (furfurol, dietilenglicol, SO_2, $C_6H_5—NO_2$ etc.)		B.T.X., alchilnaftaline
	Fracționare în sistem gaz-solid și lichid-solid	*Adsorbție* (hipersorbție) Adsorbanți: cărbune activ, zeoliți, SiO_2		B.T.X., C_2H_4, C_3H_6, C_2H_4 de CH_4, CH_4 de N_2
		Cristalizare fracționată:		p-xilen de C_8, $C_6H_6Cl_6$, naftalină, $C_6H_4Cl_3$
	Fracționare în sistem „omogen", gaz sau lichid	*Difuzie termică*		Clase de hidrocarburi, separate la scară experimentală
Chimice	*Tratare* cu H_2SO_4	*Esterificare*		Olefine $C_2—C_4$ între ele (semiindustrial), $i{=}C_4$ de $1{=}C_4$
		Sulfonare		Xileni între ei (experimental)
	Complexi	de coordinare (tip: donor-acceptor de electroni)		C_2H_4, C_4H_6 și CO cu soluții apoase amoniacale de Cu_2Cl_2 (industrial), B.T.X. cu $HF.BF_3$ (experimental)
		de incluziune	de tip „aduct"	n-parafine cu uree, izoparafine și cicloparafine cu tiouree
			de tip „clatrat"	C_6H_6 cu $Ni(CN)_2\,NH_3$ și $Ni(CN)_2\,CH_3—NH_2$, p-xilen cu $Ni(SCN)_2$ γ-picolină
			de tip „straturi"	Parafine, izoparafine, olefine și aromatice cu zeoliți

Alte procedee	C_4H_6 cu SO_2, C_2H_4 + + Cl_2 în cazuri particulare: polimerizarea — depolimerizarea izobutenei, alchilarea și dezalchilarea fenolilor cu izobutenă

a. Procedee fizice de separare a hidrocarburilor aromatice (B.T.X.)[1]

Separarea benzenului și toluenului prin extracție cu bioxid de sulf lichid, după Edeleanu. Separarea benzenului și toluenului prin extracție selectivă cu bioxid de sulf lichid pune aceleași probleme teoretice și tehnologice ca și procesele clasice de extracție (lichid-lichid) aplicate în industria de petrol (rafinarea lampantului cu solvenți selectivi — SO_2 în procedeul Edeleanu, dietilenglicol în procedeul Udex —, rafinarea uleiurilor lubrifiante cu furfurol, fenol, nitrobenzen, SO_2 etc).

Separarea acestor două hidrocarburi aromatice din benzinele de distilare primară nu se poate face prin fracționare simplă sau prin superfracționare, datorită existenței amestecurilor azeotrope — în special cu naftene — dar se realizează industrial prin următoarele metode: fracționare azeotropă [2], fracționare extractivă [3], extracție selectivă [4] și adsorbție [5] (în sistem lichid-solid).

Alegerea procedeului de separare optim este funcție de condițiile tehnico-economice locale și, într-o mare măsură, de natura materiei prime [6].

Astfel, dacă se utilizează fracțiuni de benzină de hidroformare, recirculate, se poate obține [7] toluen practic pur prin distilare fracționată, întrucît fracțiunea utilizată nu mai conține componentele care formau azeotropi. Procedeele de fracționare azeotropă (de obicei cu metil-etil-cetonă) sînt aplicabile economic în cazul materiilor prime conținînd concentrații mari (circa 70%) de benzen sau de toluen, pentru a reduce consumul de antrenant și de abur. Distilarea extractivă se aplică în cazul materiilor prime cu 30—50% aromatice.

---

[1] A. Sulimov, *Videlenie aromaticeskaia uglevodorodiv iz naftianova sîria*, Moskva, Gostoptehizdat (1960), pp. 46, 60.

[2] Lake, Chem. Eng. (1954), p. 142; Trans. Am. Inst. Chem. Eng., vol. 41 (1945), p. 327.

[3] Dunn, *ibid.*, vol. 41 (1945), p. 631 utilizează fenol.

[4] Jackson, Cood, Kracva, *Petroleum-Processing*, vol. 9 (1945), p. 233. Chem. Eng. Progr., vol. 46 (1950), p. 313, utilizează SO_2 și dietilen-glicol.

[5] Harper, Olsen, Schumann, Chem. Eng. Progr., vol. 48 (1952), p. 276 utilizează procedeul „arosorb“ cu silicagel.

[6] H. Hibshman, Ind. Eng. Chem., vol. 45 (1949), p. 1366 discută comparativ criteriile de separare prin fracționare și prin extracție.

[7] D. Burton, Chem. Eng. Progr., vol. 33 (1948) utilizează o fracțiune de la hidroformare cu p. f. 83—110°C.

În unele procedee de extracție selectivă se utilizează materii prime cu concentrații între 8 și 14% benzen și 12—20% toluen, iar alte procedee, în care se utilizează doi solvenți — unul pentru aromatice și altul pentru nearomatice — prelucrează fracțiuni conținînd pînă la 20% componentă aromatică.

În procedeele de adsorbție se pot prelucra fracțiuni conținînd concentrații de aromatice între 10% și 30%.

Este interesant de subliniat că punctele de fierbere ale hidrocarburilor saturate care însoțesc benzenul — în azeotropi — se extind pe un interval de 30°C (*n*-hexan, p.f. 68°C *n*-heptan, p.f. 98°C), pe cînd în cazul toluenului intervalul corespunzător este numai de 17°C (etilciclopentan p.f. 103°C — dimetilciclohexan p.f. 120°C) [1] (tabelele 12, 13).

Tabela 12

Caracteristicile amestecurilor azeotrope ale benzenului (p.f. al benzenului 80, 1°C)

Componenta saturată	p.f. al componentei saturate, °C	p.f. al amestecului azeotrop	% moli C_6H_6 în azeotrop
Metil-ciclopentan	71,8	71,5	10
Ciclohexan	80,7	70	50
n-hexan	68,7	68,6	3
n-heptan	98	81,1	99,3% greutate

Tabela 13

Caracteristicile amestecurilor azeotrope ale toluenului (p.f. al toluenului 110,5°C)

Componenta saturată	p.f. al componentei saturate, °C	p.f. al amestecului azeotrop, °C	% moli toluen în azeotrop
Etil-ciclopentan	103,5	103	7
1, 1, 3-trimetil-ciclopentan	104,9	103,8	19
2, 5-dimetil-ciclohexan	109	107	43
Cis-trans 1, 2, 4-trimetil-ciclopentan	109,2	107	
Cis-trans 1, 2, 3-trimetil-ciclopentan	110,4	108	—
2, 3, 4-trimetil-pentan	113,5	109,5	65
1, 3, 4-trimetil-2-pentenă	116	110	—
2-metil-heptan	117,6	110,3	85
Cis 1, 3-dimetil-ciclohexan	120,1	110,6	97

În procedeul Edeleanu, aplicat în R.P.R., se utilizează de obicei pentru fabricarea benzenului fracțiuni de benzină parafinoasă de la Gura-Ocniței, cu p.f. între 68 și 82°C și 8—10% vol. aromatice, iar pentru fabricarea toluenului fracțiuni cu p.f. 93—114°C și circa 12% vol. aromatice.

Alegerea acestor limite de fierbere pentru fracțiunile supuse extracției sînt impuse de repartiția benzenului și toluenului în fracțiunile de distilare ale benzinelor, datorită existenței amestecurilor azeotrope.

---

[1] R. Mascher, W. Cropper, Ind. Eng. Chem., vol. 45 (1949), p. 1357.

În cazul benzenului, E. Bratu [1] a arătat că distribuția benzenului într-o fracțiune de benzină cu p.f. 60—90°C (obținută într-o coloană de laborator cu 30 talere teoretice) și cu un conținut de 8% vol. benzen este reprezentată prin graficul din figura 9.

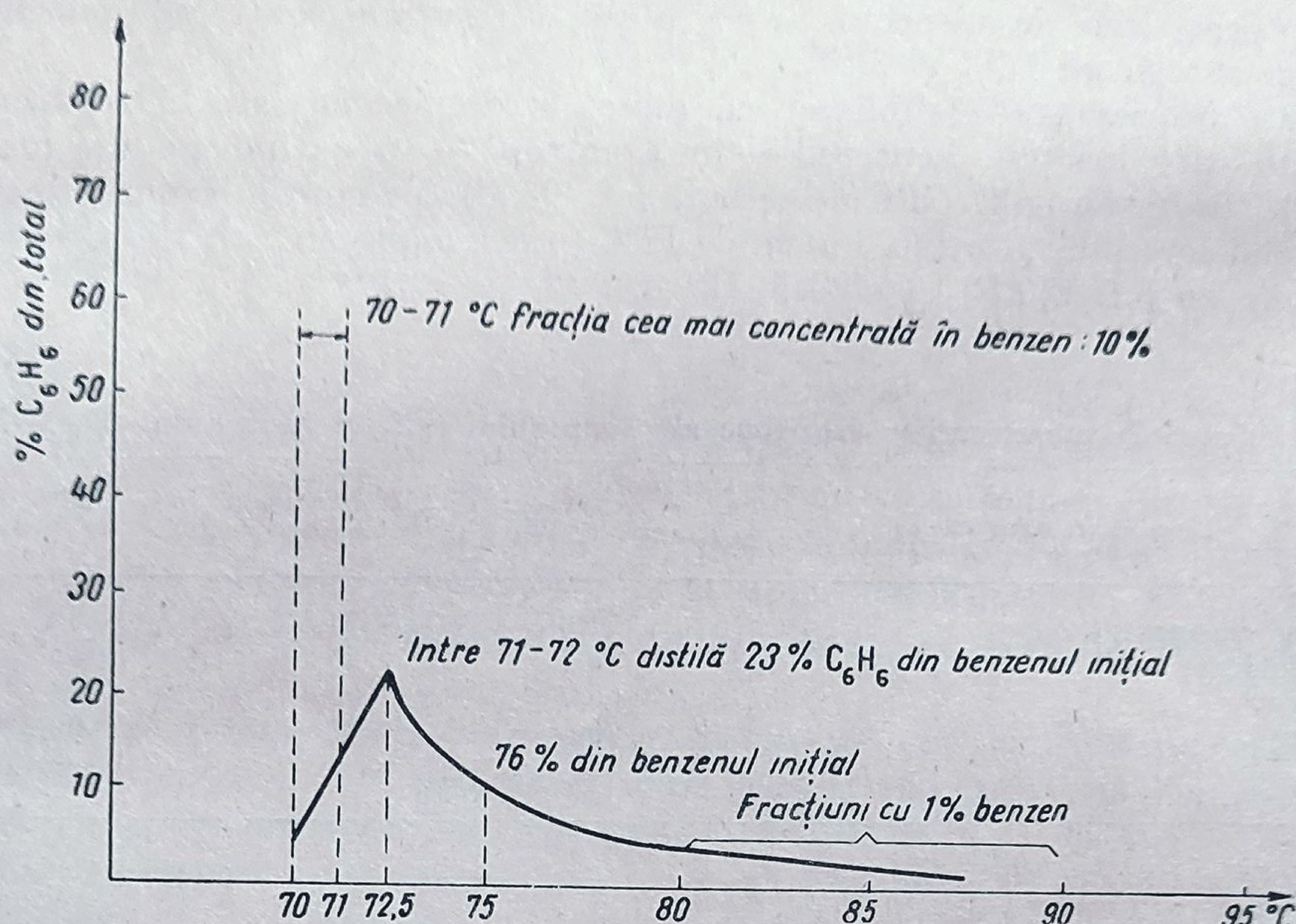


Fig. 9. Repartiția benzenului într-o fracțiune de benzină cu p.f. 60—90°C.

Se vede din acest grafic că cea mai mare parte (75%) din benzenul conținut inițial trece înainte de 75°C. Între 71—72°C distilă circa 23% din benzenul inițial, iar cea mai concentrată fracțiune conține numai 10% benzen și distilă între 70 și 71°C. Fracțiunile cu p.f. 79°C conțin numai circa 1% benzen.

Se reamintește că extracția aromaticelor din fracțiuni de petrol se tratează, în primă aproximație, ca și extracția unuia din componenții unui amestec binar : aromatice + nearomatice și că sistemul rezultat este un sistem ternar: aromatice + nearomatice + SO_2, a cărui compoziție poate fi reprezentată în diagramele ternare clasice.

Punctul *O* din figura 10 reprezintă — pentru forma curbei binodale ipotetice luate — amestecul cel mai bogat în aromatice care poate fi obținut în aceste condiții.

În realitate, bioxidul de sulf este complet miscibil cu hidrocarburile aromatice și olefinice, datorită probabil formării unor complecși instabili de tipul donor-acceptor de electroni $\left(Ar^+ \longrightarrow S\begin{smallmatrix}O^- \\ O\end{smallmatrix}\right)$, el fiind, de asemenea, parțial

[1] E. Bratu, I. Rășenescu, Rev. tehnică A.G.I.R., Chimie nr. 2 (1948), p. 54. Se discută comparativ procedeele de separare a benzenului și toluenului, prin fracționare azeotropă și prin extracție cu SO_2.

miscibil cu hidrocarburile naftenice și izoparafinice și nemiscibil cu hidrocarburile parafinice normale.

Soluția de hidrocarburi aromatice în SO_2 determină solubilizarea hidrocarburilor nearomatice, într-o proporție cu atît mai mare cu cît concentrația aromaticelor este mai mare (temperatura fiind constantă).

Solubilitatea naftenelor este ceva mai mare decît a parafinelor și crește mai mult cu temperatura. Solubilitatea acestor hidrocarburi în SO_2 scade cu greutatea lor moleculară (cu punctul de fierbere al fracțiunilor utilizate, pentru aceeași concentrație de aromatice în extract).

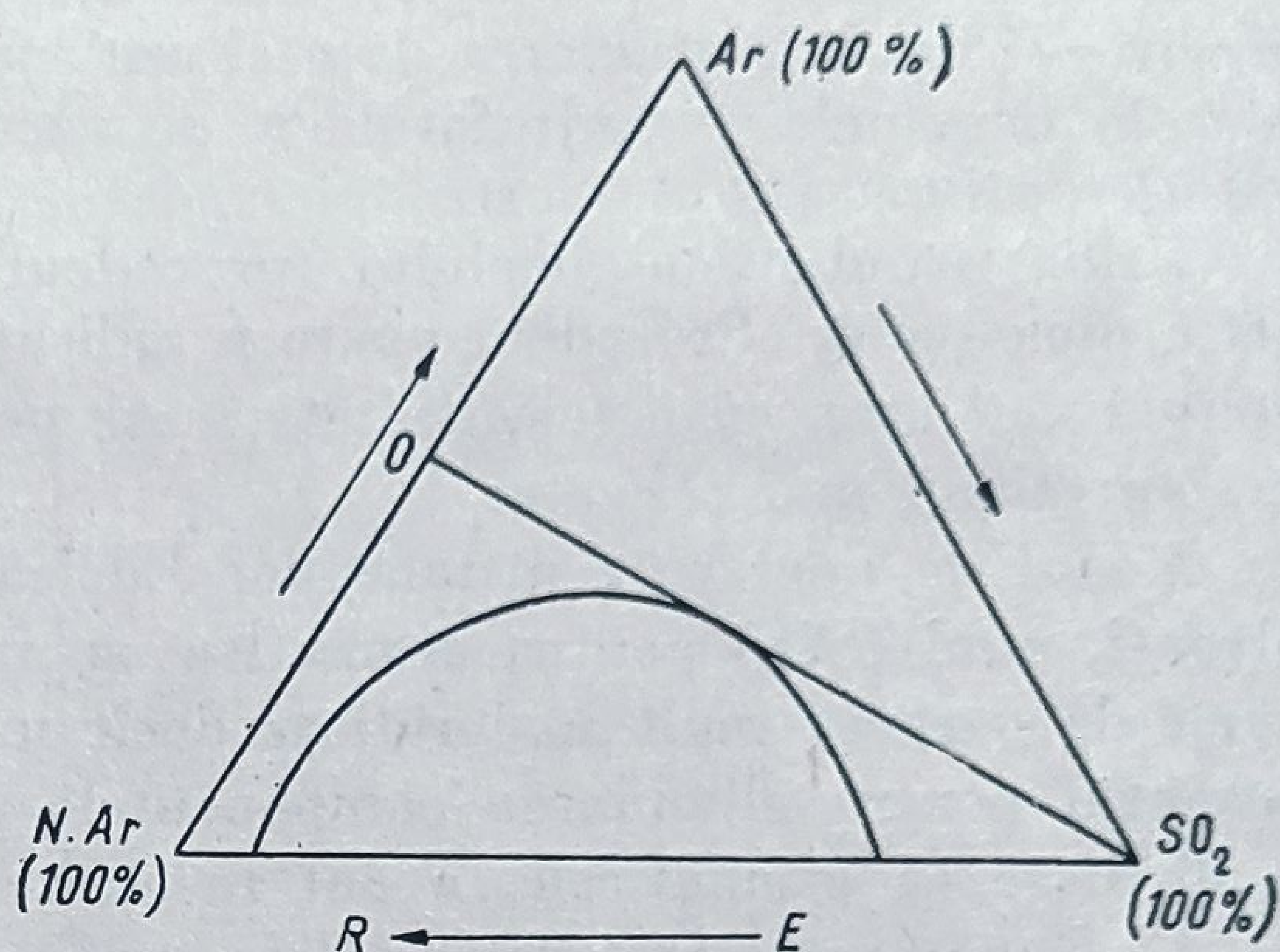


Fig. 10. Stabilirea concentrației maxime posibile a hidrocarburilor aromatice în extract cu ajutorul unei diagrame ternare.

În consecință, eficacitatea economică a aplicării procedeului Edeleanu la fabricarea benzenului și toluenului pur este funcție de principalele variabile interdependente : temperatură, raport componenți, selectivitate [1].

Influența variației de temperatură asupra sensului în care variază randamentul și puritatea poate fi reprezentată, în principiu, ca în graficul din figura 11.

Proporția de solvent (SO_2) necesară pentru un extract de aceeași compoziție (cît mai aproape de echilibru) este cu atît mai mare cu cît eficacitatea extracției este mai mică (extracție multiplă, în contracurent, simplă).

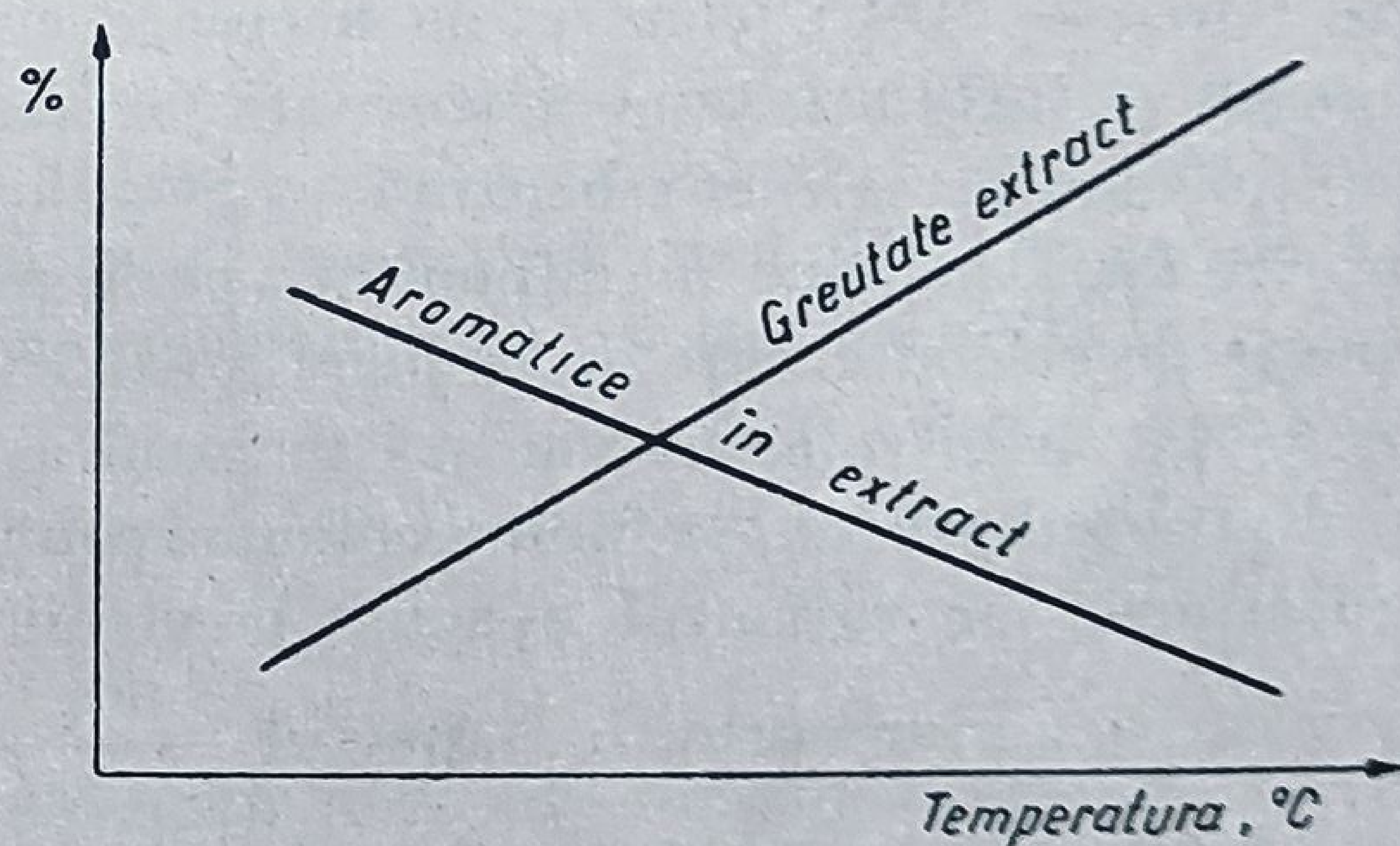


Fig. 11. Schemă de principiu reprezentînd sensul variației distribuției procentuale a produșilor de extracție selectivă cu temperatura pe un interval îngust de valori.

Principalele avantaje ale bioxidului de sulf lichid, ca solvent selectiv, sînt : miscibilitatea cu aromaticele pe un interval larg de temperatură, solubilitatea mică a nearomaticelor și scăderea ei apreciabilă cu scăderea temperaturii, greutatea specifică mare (liq. 1,46), volatilitatea relativă mică (p.f. —10°C), viscozitatea mică. Separabilitatea ușoară a fazelor în instalație permite separarea pînă la 95% din aromaticele conținute în materia

---

[1] Se reamintește că :

$$\text{selectivitatea} = \frac{\%\ \text{aromatice în extract}\ (100 - \%\ \text{aromatice în rafinat})}{\%\ \text{aromatice în rafinat}\ (100 - \%\ \text{aromatice în extract})}.$$

primă. Bioxidul de sulf are, de asemenea, o căldură latentă de vaporizare și o căldură specifică mică, iar punctul de fierbere, relativ coborît, ceea ce permite întrebuințarea lui și ca lichid refrigerent, utilizîndu-se compresoare comune pentru răcirea și recuperarea solventului. Recuperarea se poate face cu abur de presiune joasă.

Principalele lui dezavantaje sînt acelea că în prezența umidității este corosiv [1] și implică utilizarea de oțel anticorosiv și că poate reacționa cu olefinele din benzinele de hidroformare, de exemplu, care ar putea fi utilizate ca materie primă.

Utilizarea dietilen-glicolului (procedeul Udex) impune separarea prealabilă a diolefinelor. Procedeul poate fi aplicat la materii prime care fierb pe un interval mai larg, cu o selectivitate mare pentru nearomatice, dar la temperaturi apreciabil mai ridicate.

Modul de operare a instalațiilor Edeleanu prin utilizarea succesivă a doi solvenți, unul (SO_2) pentru aromatice și un altul (fracțiune parafinoasă, cu punct de fierbere mult mai ridicat decît materia primă) cu care se tratează extractul pentru eliminarea componentelor nearomatice, cu același interval de distilare ca aromaticele, a dat rezultate deosebit de eficace [2].

1) *Date tehnologice*. Principalele etape de fabricație sînt: *separarea*, prin fracționare, a unei fracțiuni înguste cu puncte de fierbere corespunzătoare fabricației benzenului (68—82°C) sau toluenului (93—114°C), *extracția continuă* în contracurent cu SO_2 lichid, *separarea extractului* și a rafinatului și *recuperarea* SO_2, *neutralizarea fracțiunilor* astfel obținute și *rectificarea lor*, *recircularea* SO_2.

Evident că este necesară o instalație (de exemplu cu NH_3) de produs frig (circa — 60°C), elementele necesare circulației materialelor (compresoare, pompe) și instalația anexă (turnuri de uscare etc.).

Coloana de extracție benzină — SO_2 liq. funcționează la 6 at, temperatura cu care intră benzina de alimentare pe la partea de jos a coloanei variind — în funcție de celelalte date — în jurul a —55°C, iar temperatura cu care intră SO_2 liq. pe la vîrful coloanei variază în jurul a —45°C.

Extractul evacuat la fundul coloanei conține circa 90% SO_2 liq. și circa 10% hidrocarburi, iar rafinatul evacuat la vîrful coloanei conține circa 4% SO_2 liq. și circa 96% hidrocarburi. Raportul $\frac{SO_2}{\text{benzină}} \sim 2/1$.

Aceste date ilustrative sînt recapitulate în schema din figura 12.

Dăm mai departe datele caracteristice unei fabricații de toluen.

Materia primă: benzină parafinoasă (Gura-Ocniței, Arbănași, Colibași), p.f. 35—160°C (Engler). $\rho = 0{,}790$. Conținut în aromatice: 12% vol.

---

[1] În literatură se menționează totuși că unele compresoare de SO_2 au funcționat în cursul a 25 ani: D i d e i, *Petroleum Processing*, vol. 3, nr. 6 (1948), p. 538.

[2] W i l k i n s o n, Chem. Eng. Progr. (1953), p. 257;
J. C. L. D e f i z e, *On the Edeleanu Proccess*, D. Centen's Uitge vers Maatschoppij N. V. Amsterdam (1938).

Fracțiuni separate (trei coloane cu circa 30—40 talere)

	p.f., °C	%aromatice
Fr. I	25— 80	—
Fr. II	80— 96	6
Fr. III	96—112	19
Rezidua	122—168	16

În alegerea fracțiunilor se ține seama de posibilitățile de valorificare ca benzină de extracție a fracțiunilor de rafinat.

Fracțiunea III ($\rho = 0{,}758$) este extrasă în condițiile menționate mai înainte și dă o fracțiune de hidrocarburi în extract (după recuperarea SO_2),

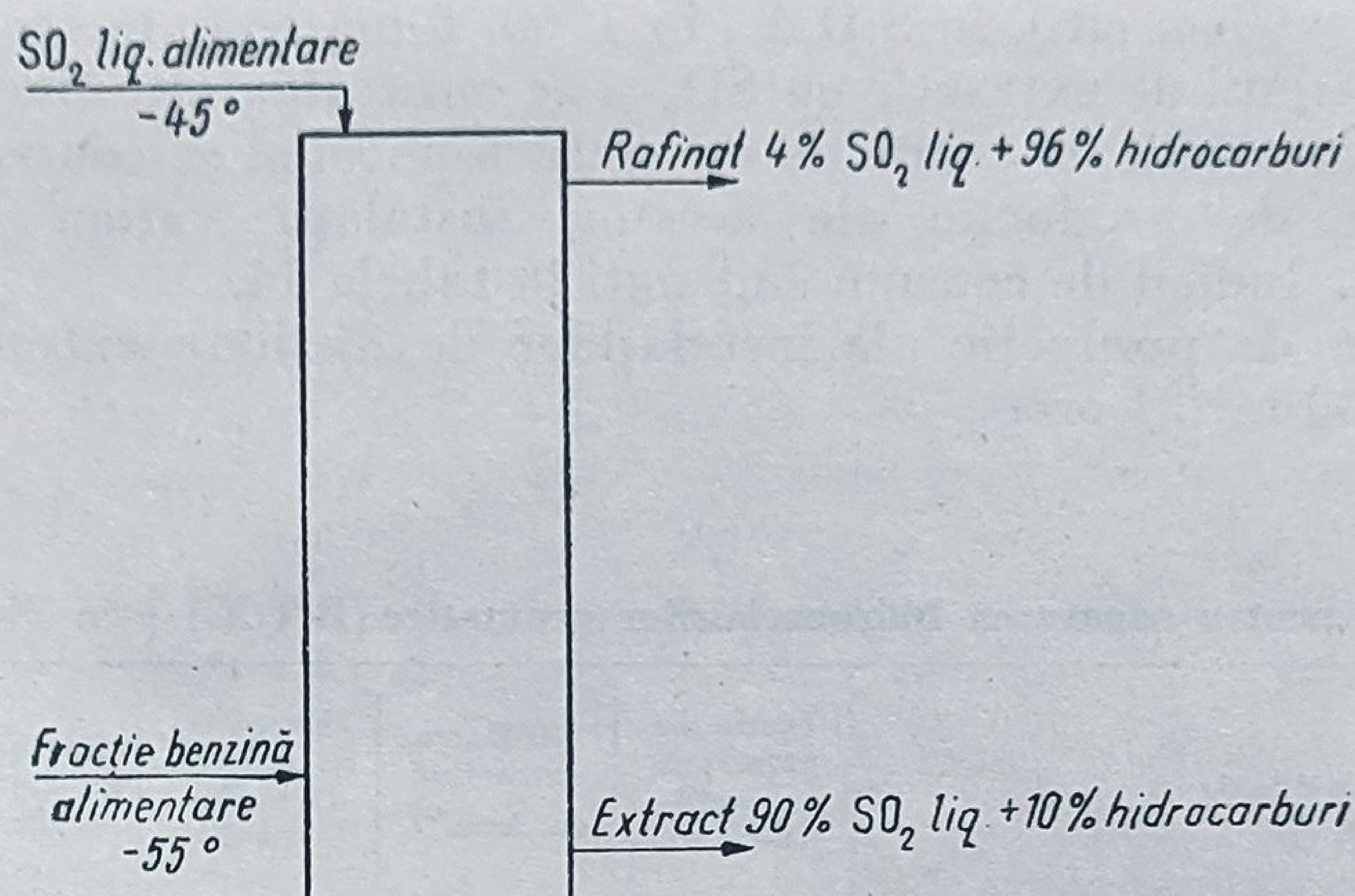


Fig. 12. Schemă de principiu a distribuției produșilor de extracție într-o coloană de solventare cu SO_2 lichid.

cu $\rho = 0{,}852$ și 90—92% aromatice, reprezentînd circa 18% greutate față de materia primă, și o fracțiune de hidrocarburi în rafinat (după recuperarea SO_2) cu $\rho = 0{,}739$ și circa 2% aromatice, reprezentînd circa 82% în greutate.

La rectificarea fracțiunii de hidrocarburi din extract se obțin :

	ρ	% vol. aromatice
Fr. I	0,812	66
Fr. II	0,868	96
Fr. III (xileni)	0,863	95

Fracțiunea II, toluen pur, reprezintă 75% din conținutul inițial de toluen.

Condițiile impuse toluenului utilizat la nitrare sînt foarte severe și implică o puritate minimă de 98%.

Consumul mediu de SO_2 variază în jurul a 5 kg SO_2/tonă hidrocarbură aromatică.

Este interesant de menționat că introducerea unei fracțiuni cu o concentrație apreciabil mai mare de aromatice (peste 24%), cu intenția măririi productivității instalației a dus — celelalte condiții fiind identice — la obținerea unei fracțiuni de hidrocarburi în extract cu un conținut de numai 60—70% aromatice, din care nu se putea obține, prin rectificare, toluen de puritatea necesară.

Posibilitățile de a scădea temperatura în astfel de cazuri — pentru a mări selectivitatea — sînt, evident, limitate de costul frigoriilor.

Schema de circulație a materialelor într-o instalație Edeleanu pentru producerea benzenului și toluenului se vede în figura 13.

Alegerea procedeului optim este funcție și de scopul în ansamblu al fabricației, și anume dacă se urmărește fabricarea fiecăreia din hidrocarburile B.T.X., sau numai a uneia din ele.

Pentru fabricarea benzenului și a toluenului pur se poate separa, prin extracție, o fracțiune conținînd hidrocarburile $C_6 - C_8$ care, supusă ulterior rectificării, duce la obținerea în reziduu a amestecului celor trei xileni.

După Sulimov (loc. cit.), în S.U.A., în 1960, funcționau în scopul fabricării B.T.X. trei instalații de extracție cu SO_2 și *se construiau* alte cinci și în același timp existau 7 instalații de extracție cu dietilen-glicol și se construiau alte 20.

Capacitățile de producție ale acestor instalații variau între 80 și 4 300 m³/24 ore. Indicii de consum sînt dați în tabela 14.

Capacitățile de producție ale instalațiilor de distilare extractivă variază între 600 și 2 000 m³/24 ore.

Tabela 14

Indicii de consum pentru separarea hidrocarburilor aromatice (B.T.X.) prin diverse procedee [1]

Indici	Distilarea azeotropă cu metil-etil-cetonă	Distilarea extractivă cu fenol [c]	Extracția cu anhidridă sulfuroasă	Extracția cu dietilen-glicol	Adsorbție
Concentrația de hidrocarburi aromatice în materia primă inițială, %	Nu există date	45,9	51	49,7	30,0
Hidrocarburi aromatice separate	Toluen	Benzen	Benzen toluen xileni	Benzen toluen xileni	Benzen toluen
Consumul pe 1 t hidrocarburi aromatice obținute:					
— combustibil, kg [a]	—	205	63	—	170
— apă, m³	250	87	45	40	75
— energie electrică, kWh	30	265	12	4,5	68
— abur [b], kg	6 000	—	380	3 100	60
— fenol, kg	—	0,7	—	—	—
— H_2SO_4 98%, kg	10	10	Nu există date	—	Nu există date
— leșie, kg	2	Mai puțin de 3	idem	—	idem
— argilă	—	—	—	0,8	—
— silicagel, kg	—	—	—	—	1,2
— dietilen-glicol kg	—	—	—	0,2	—

a) Puterea calorică a combustibilului 10 000 kcal/kg.
b) Calculul a fost efectuat pentru consumul de abur saturat cu presiunea de 10 at.
c) Benzenul necesită o distilare azeotropă suplimentară.

[1] A. Sulimov, *loc. cit.*

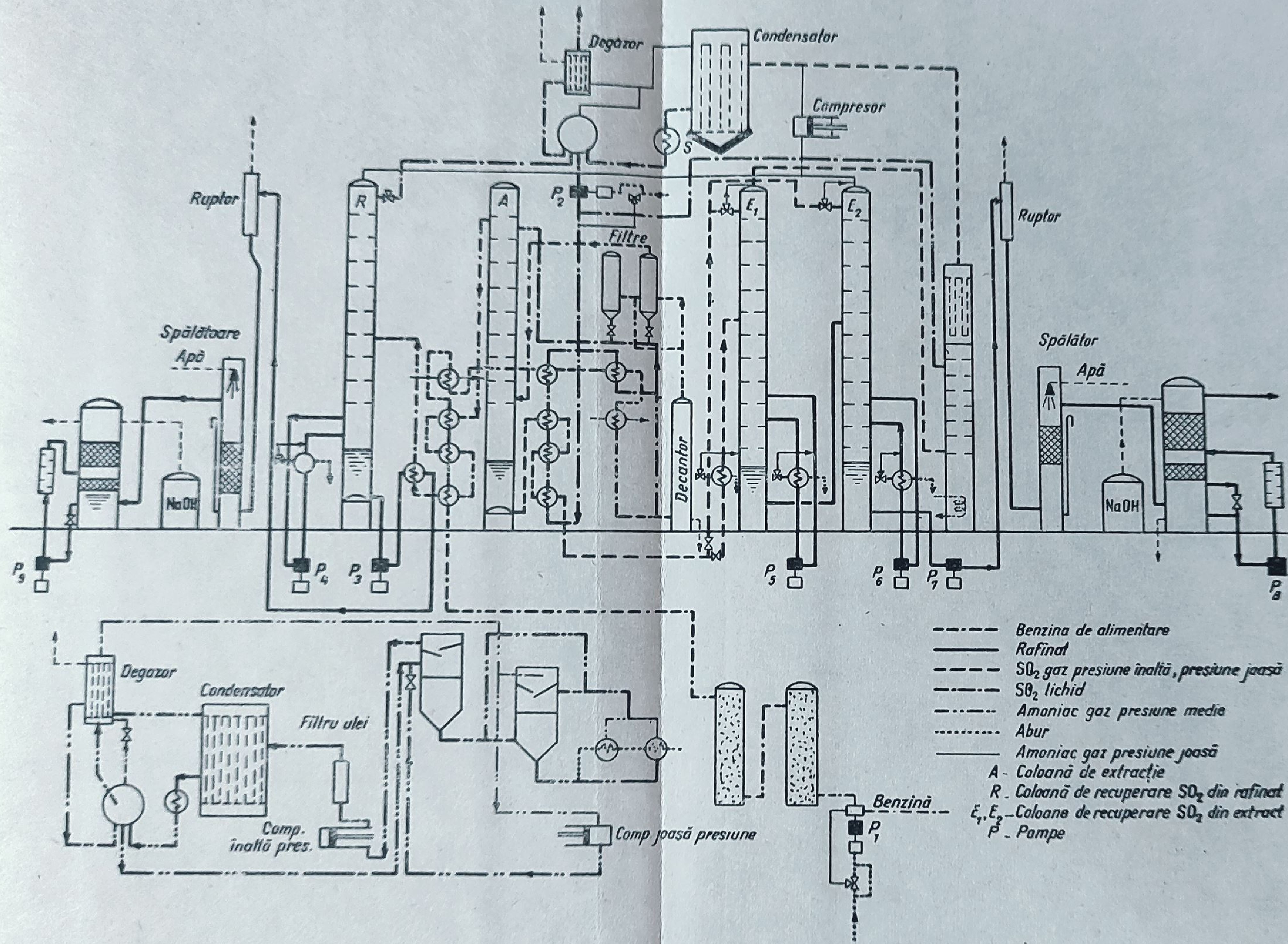


Fig. 13. Schemă de principiu a circulației materialelor într-o instalație Edeleanu pentru producerea benzenului sau toluenului.

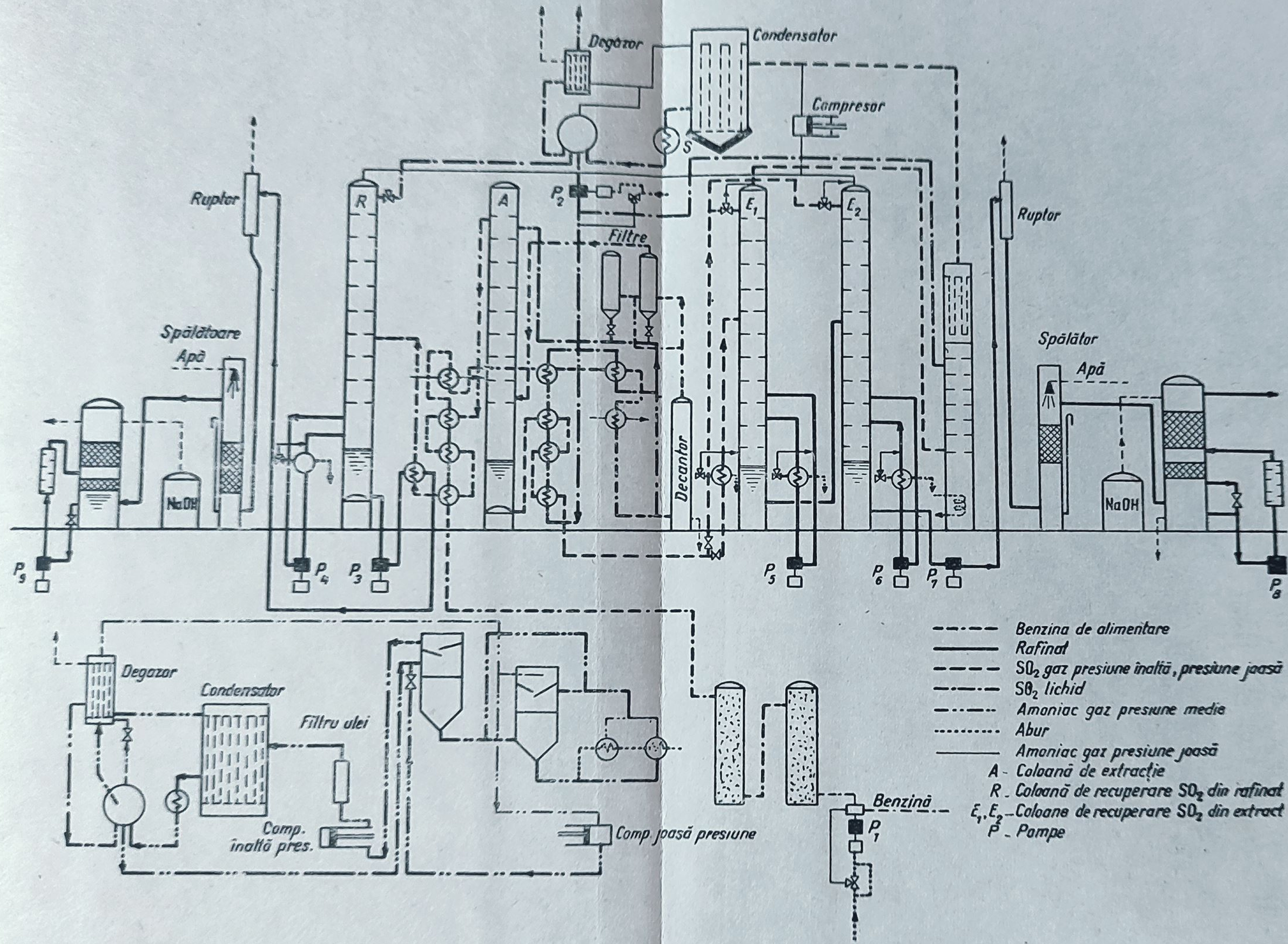


Fig. 13. Schemă de principiu a circulației materialelor într-o instalație Edeleanu pentru producerea benzenului sau toluenului.

2) *Separarea xilenilor izomeri prin procedee fizice.* Posibilitățile de separare ale xilenilor izomeri apar foarte clar dintr-o simplă examinare atît a proprietăților lor fizice, cît și a proprietăților fizice ale etil-benzenului (tabela 15).

Tabela 15

Proprietățile fizice ale xilenilor izomeri și ale etil-benzenului

Hidrocarbura	p.f., °C	p.t., °C	volatilitate relativă α
p-xilen	138,4	+13,2	$\alpha\left(\frac{p\text{-xilen}}{m\text{-xilen}}\right)=1{,}019$
m-xilen	139,1	—47,9	$\alpha\left(\frac{m\text{-xilen}}{o\text{-xilen}}\right)=1{,}14$
o-xilen	144,4	—25,2	
etil-benzen	136,2	—95	$\alpha\left(\frac{\text{etil-benzen}}{p\text{-xilen}}\right)=1{,}058$

S-a calculat [1] că pentru separarea *o*-xilenului, cu un randament de 98%, sînt necesare coloane cu 150 talere, iar separarea etil-benzenului (cu 99% randament) implică coloane cu 350 talere.

S-au mai experimentat în scopul preparării *p*-xilenului procedeele de cristalizare la temperatură joasă, aplicate industrial, cristalizarea extractivă cu CCl_4 și cu complecși $Ni(SCN)_2$ γ-picolină și sulfonarea.

În stadiul actual, principalele instalații industriale în funcțiune sau în construcție lucrează după procedee de superfracționare pentru separarea *o*-xilenului și etil-benzenului și prin cristalizare la temperatură joasă, în sistem continuu, pentru separarea *p*-xilenului.

S-au experimentat, de asemenea, procedee în care se aplicau succesiv metode de fracționare pentru separare de *o*-xilen cu metode de cristalizare la temperatură joasă (la —75°), sau cu metode de sulfonare.

Tabela 16

Conținutul în *o*-*m*-*p*-xilen și în etil-benzen, în fracțiunile de aromatice C_8 provenind din diferite procedee moderne [2]

Fracțiune aromatică C_8 de la:	% greutate o-xilen	% *m*-xilen	% *p*-xilen	% etil-benzen
Hidroformare	24,2	46,5	17,7	11,6
Aromatizare	23	43	19	15
Piroliză lampant	8—10	42—44	14—15	36—38

---

[1] J. Weedeman, R. Finalley, *Petroleum Refiner*, vol. 37 (1958), p. 195.
[2] A. Sulimov, *loc. cit.*

2) *Separarea xilenilor izomeri prin procedee fizice.* Posibilitățile de separare ale xilenilor izomeri apar foarte clar dintr-o simplă examinare atît a proprietăților lor fizice, cît și a proprietăților fizice ale etil-benzenului (tabela 15).

Tabela 15

Proprietățile fizice ale xilenilor izomeri și ale etil-benzenului

Hidrocarbura	p.f., °C	p.t., °C	volatilitate relativă α
p-xilen	138,4	+13,2	$\alpha\left(\frac{p\text{-xilen}}{m\text{-xilen}}\right)=1{,}019$
m-xilen	139,1	—47,9	$\alpha\left(\frac{m\text{-xilen}}{o\text{-xilen}}\right)=1{,}14$
o-xilen	144,4	—25,2	
etil-benzen	136,2	—95	$\alpha\left(\frac{\text{etil-benzen}}{p\text{-xilen}}\right)=1{,}058$

S-a calculat [1] că pentru separarea *o*-xilenului, cu un randament de 98 %, sînt necesare coloane cu 150 talere, iar separarea etil-benzenului (cu 99% randament) implică coloane cu 350 talere.

S-au mai experimentat în scopul preparării *p*-xilenului procedeele de cristalizare la temperatură joasă, aplicate industrial, cristalizarea extractivă cu CCl_4 și cu complecși $Ni(SCN)_2$ γ-picolină și sulfonarea.

În stadiul actual, principalele instalații industriale în funcțiune sau în construcție lucrează după procedee de superfracționare pentru separarea *o*-xilenului și etil-benzenului și prin cristalizare la temperatură joasă, în sistem continuu, pentru separarea *p*-xilenului.

S-au experimentat, de asemenea, procedee în care se aplicau succesiv metode de fracționare pentru separare de *o*-xilen cu metode de cristalizare la temperatură joasă (la —75°), sau cu metode de sulfonare.

Tabela 16

Conținutul în *o*-*m*-*p*-xilen și în etil-benzen, în fracțiunile de aromatice C_8 provenind din diferite procedee moderne [2]

Fracțiune aromatică C_8 de la:	% greutate o-xilen	% *m*-xilen	% *p*-xilen	% etil-benzen
Hidroformare	24,2	46,5	17,7	11,6
Aromatizare	23	43	19	15
Piroliză lampant	8—10	42—44	14—15	36—38

[1] J. Weedeman, R. Finalley, *Petroleum Refiner*, vol. 37 (1958), p. 195.
[2] A. Sulimov, *loc. cit.*

Procedeele chimice vor fi discutate la capitolul respectiv.

p-Xilenul se separă prin cristalizare la —75°C dintr-un amestec de circa patru componenţi C_8. Amestecul binar de *m*- şi *p*-xilen formează un eutectic cu punct de topire —53°C, conţinînd circa 13% *p*-xilen. Variaţia punctului de topire al amestecurilor binare se vede în figura 14.

Linia punctată arată variaţia punctului de topire în prezenţa unui al treilea component. În cazul materiilor prime menţionate, care conţin în medie 20% *p*-xilen şi circa 30% alte hidrocarburi (decît *m*-xilen), se poate recupera, în cazul unui eutectic conţinînd 13% *p*-xilen, maximum 60% din *p*-xilenul conţinut.

Schema unei instalaţii de separare a *p*-xilenului prin cristalizare la temperatură joasă este dată în figura 15.

În această instalaţie se obţin *p*-xilen de circa 98% puritate şi două calităţi de *m*-xilen, cu 64% concentraţie şi cu 90% concentraţie, acesta din urmă fiind obţinut prin superfracţionare într-o coloană de 200 de talere.

b. Procedee chimice de separare industrială a unor hidrocarburi pure

Volumul actual al producţiei industriale de hidrocarburi pure, separate prin procedee fizice din produse naturale sau din produsele unor fabricaţii, este fără îndoială cu mult mai mare, de alt ordin de mărime chiar decît al acelora separate prin procedee chimice care, de fapt, nu se aplică decît în cazuri particulare[1].

Trebuie subliniat că nu se pot considera procedee de separare procedeele de transformare chimică a unui component existent într-un amestec complex, dacă acesta nu este recuperat — printr-o transformare chimică în sens invers — în stare mai mult sau mai puţin pură [2]. Astfel de procedee rămîn procedee de valorificare chimică.

Un efort deosebit s-a făcut pentru a găsi un procedeu de separare chimic, aplicabil economic, în cazul separării olefinelor de parafinele cu acelaşi număr de atomi de carbon (etenă de etan, propenă de propan etc.), întrucît aceasta constituie încă problema cea mai grea, din punct de vedere economic, la aplicarea procedeelor fizice.

Într-adevăr, principalele criterii de separabilitate ale acestor componenţi — raportul dintre presiunile de vapori (volatilitatea relativă) în procedeele de

$$\frac{\text{Volatilitate } C_2H_4}{\text{Volatilitate } C_2H_6} = 1{,}13$$

$$\frac{\text{Coeficient de absorbţie în hexan pentru } C_2H_4}{\text{Coeficient de absorbţie în hexan pentru } C_2H_6} \simeq 0{,}92$$

$$\frac{\text{Coeficient de adsorbţie pe cărbune pentru } C_2H_4}{\text{Coeficient de adsorbţie pe cărbune pentru } C_2H_6} \simeq 1{,}001.$$

[1] În 1914—1918 s-a separat, cu H_2SO_4, în Anglia, etenă din gaze de cocserie conţinînd circa 2%, pe scară industrială. Între 1938 şi 1944, în Germania, s-a separat etena din gazele de dehidrogenare a etanului, cu soluţii amoniacale de azotat cupros şi monoetanol-amină (CIOS 27/85), procedeu aplicat recent (1955) pe scară experimentală în R.P.U.

În momentul de faţă se separă industrial izobutenă pură prin tratare cu H_2SO_4 şi prin dezalchilarea terţ-butil-fenolului. Se separă de asemenea butadiena, cu ajutorul soluţiilor amoniacale de clorură cuproasă.

[2] În această categorie se situează procedeele de fabricaţie a alcoolilor şi a unor derivaţi cloruraţi din olefine diluate şi procedeele de oxidare a xilenilor în amestec etc.

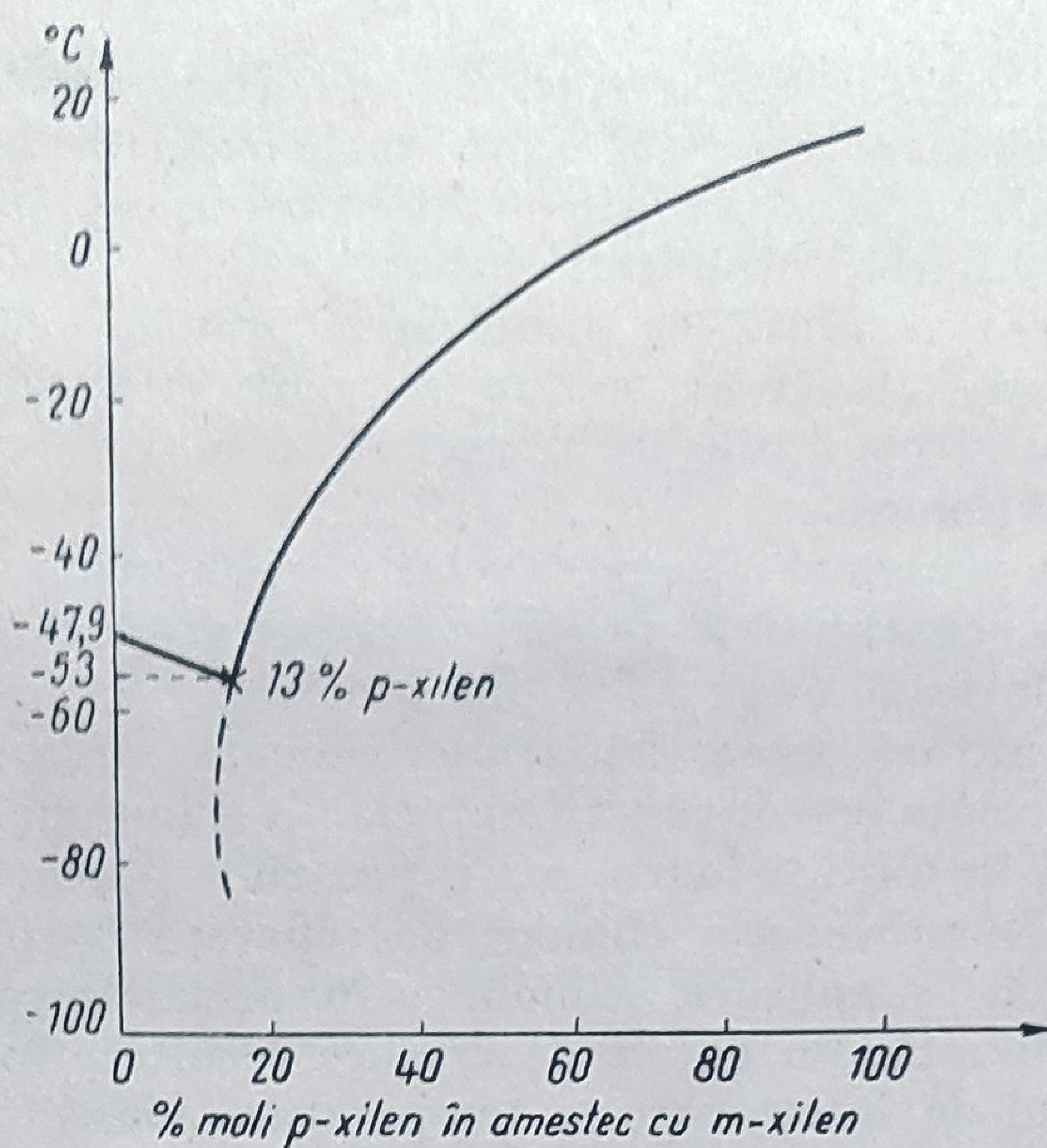


Fig. 14. Punctele de topire ale amestecurilor de *m*- și *p*-xilen în diverse proporții.

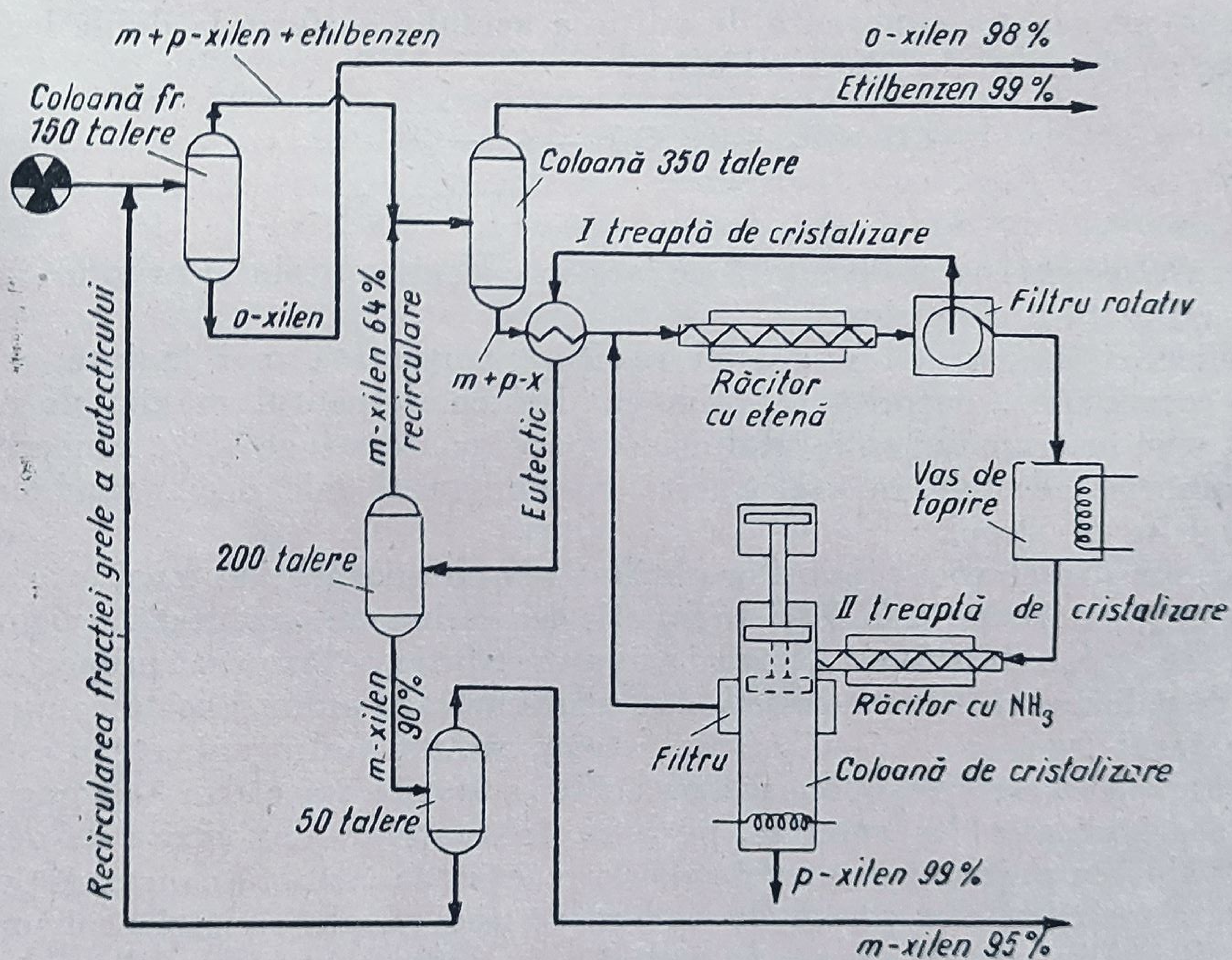


Fig. 15. Schema de principiu a unei instalații de separare a *p*-xilenului prin cristalizare fracționată.

fracționare, raportul dintre coeficienții de absorbție în diverși solvenți, în procedeele de absorbție și raportul între coeficienții de adsorbție pe diverși adsorbanți, în procedeele de adsorbție — au valori apropiate de unitate.

Pe de altă parte, raportul coeficienților de adsorbție pentru $(C_2H_4/CH_4) \simeq 1,5$, ceea ce arată că problemele propriu-zise, de eficacitate a fracționării la separarea etenei de metan nu sînt grele dacă nu ar trebui luate în considerație și condițiile de temperatură și presiune în care trebuie realizată această fracționare.

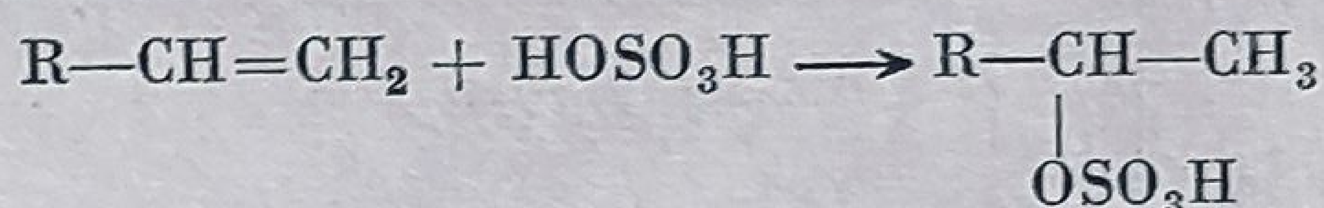
Valori favorabile pentru volatilitatea relativă se obțin în cazul procedeelor de fracționare azeotropă și extractivă, procedee care nu se aplică încă în cazul etenei.

În momentul de față, circa 75% din producția de etenă se obține prin fracționare la temperatură joasă și presiune ridicată, procedeu care dă rezultate foarte bune, dar care cere investiții apreciabile și impune, de asemenea, concentrarea producției în unități foarte mari, pentru a putea fi economice.

Din aceste cauze procedeele chimice de separare își păstrează interesul, în ipoteza perfecționării și aplicării economice, în special la recuperarea marilor cantități de etenă diluată din gazele de cracare rezultate în rafinării, la care aplicarea procedeului de fracționare la temperatură joasă implică un consum specific, apreciabil de frigorii.

Metoda aceasta de separare a etenei din gaze care conțin în jurul a 2—4% etenă este economică, mai cu seamă dacă se valorifică simultan hidrogenul și etanul.

Posibilitățile de separare a olefinelor gazoase prin tratare cu acid sulfuric se bazează pe reacția cunoscută de adiție a acidului sulfuric la dubla legătură olefinică, cu formare de esteri sulfurici :



$$R—CH=CH_2 + HOSO_3H \longrightarrow R—\underset{\displaystyle OSO_3H}{\underset{|}{CH}}—CH_3$$

Această reacție va fi discutată pe larg în cadrul capitolului privind „hidratarea" indirectă a olefinelor.

Aplicarea industrială a acestei reacții, menționată mai înainte, nu s-a dovedit economică, datorită faptului că deși randamentul maxim de etanol obținut prin intermediul sulfatului acid de etil poate atinge 93%, randamentul descompunerii acestuia în etenă, este cu mult mai mic decît randamentul hidrolizei lui în alcool.

Variația distribuției produșilor obținuți[1] la chimiosorbția etenei în acid sulfuric de 96% concentrație, la 70°C, în funcție de presiune reprezentată în figura 16, arată că, chiar în condițiile esterificării acidului sulfuric, se formează proporții apreciabile de polimeri și de dietil-sulfat, care generează alți produși de descompunere.

În cazul fracțiunii $C_1 — C_2$ (etan, etenă, metan, hidrogen), etena este singurul component care reacționează cu acidul sulfuric, așa că nu s-ar pune problema separării sale din amestec, pe baza diferențelor de viteză de reacție; totuși, valoarea absolută a vitezei sale de reacție, la această concentrație, are o importanță mare din punct de vedere al unei productivități economice a instalațiilor. Din această cauză, ar trebui să se lucreze în turnuri de contactare în sistem continuu — la circa 70°C și 10—15 at. În cazul gazelor cu concentrații

---

[1] F. Strohler și F. Hachtel, *Brennstoff Chem.*, vol. 15 (1934), p. 166.

mici de etenă se impun sarcini apreciabile de comprimare, încălzire şi contactare cu acid sulfuric, a unui volum mare de gaze.

Principalul dezavantaj al acestui procedeu este acela că distribuţia produşilor obţinuţi la descompunerea termică (140—160°C) a sulfatului de etil reprezintă randamente mici în etenă.

Viteza reacţiei dintre olefine şi acid sulfuric este funcţie, în afară de temperatură şi presiune, de concentraţia acidului, de greutatea moleculară şi de structura (liniară, ramificată etc.) a olefinei şi, în unele cazuri, de prezenţa şi concentraţia catalizatorilor.

Se cunosc o parte din aceste date cantitative, în cazul etenei, şi vor fi utilizate la discutarea fabricării alcoolului etilic.

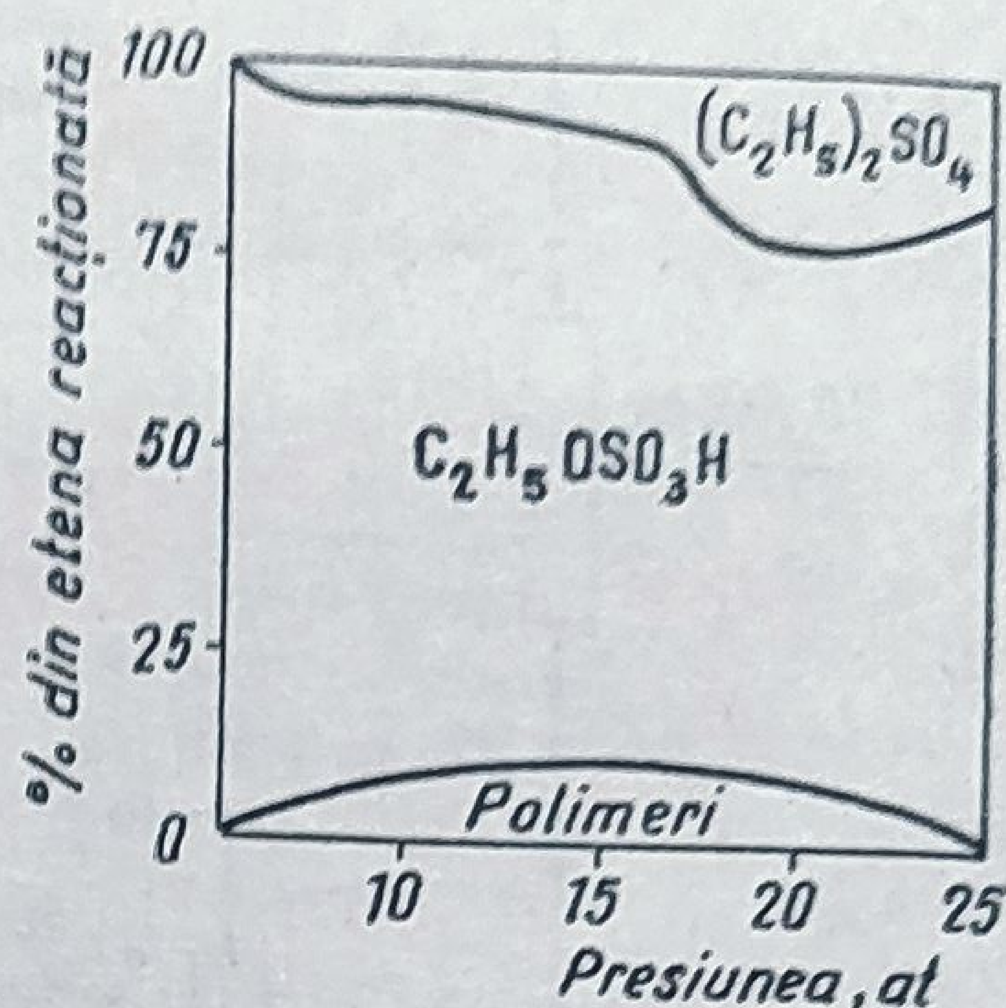


Fig. 16. Variaţia distribuţiei produşilor de reacţie ai etenei cu acid sulfuric în funcţie de presiune (celelalte condiţii fiind egale).

Calitativ, se constată că viteza de reacţie a olefinelor inferioare cu acid sulfuric devine măsurabilă la concentraţiile şi temperaturile următoare :

	t, °C	% H_2SO_4
etenă	90—98	> 75
propenă	70—85	35—75
n-butene	70—85	15—30
izobutenă	50—65	< 30

Aceste diferenţe între vitezele de reacţie se pot utiliza pentru separarea izobutenei de *1*-butenă, dar nu pentru separarea etenei de propenă, unde procedeele de fracţionare simplă sînt mult mai eficace. Combinarea metodelor de separare prin fracţionare (simplă sau extractivă) cu acelea de tratare cu acid sulfuric şi de chimiosorbţie în soluţii amoniacale de săruri cuproase se poate urmări foarte bine în figura 17, care cuprinde o schemă de principiu a separării hidrocarburilor din fracţiunea butan-butene (BB).

Chimiosorbţia izobutenei în acid sulfuric (de 65% concentraţie) se face în contracurent, în sistem lichid-lichid, la presiunea corespunzătoare pentru a avea faza lichidă la temperatura de reacţie optimă.

Variaţia % molar de izobutenă în faza hidrocarbură cu raportul reactanţilor, la diverse temperaturi, este dată în figura 18 [1].

Selectivitatea scade pe măsură ce creşte concentraţia acidului, iar randamentul extracţiei scade cu temperatura şi creşte cu proporţia de acid sulfuric.

Recuperarea izobutenei din soluţia de sulfat acid de terţiar-butil în acid sulfuric de 65% concentraţie, astfel obţinută, se face prin diluarea acidului la 45% concentraţie şi antrenare cu abur.

La extracţia unor fracţii BB cu concentraţii de izobutenă între 10 şi 35%, se obţine butenă de 96% puritate, cu circa 85% randament.

Procedeul acesta a căpătat o deosebită importanţă o dată cu creşterea consumului de izobutenă pură, utilizată la fabricarea butil-cauciucului.

Schema unei instalaţii de separare a izobutenei cu H_2SO_4 65% se vede în figura 19.

[1] C. Bauman, M. Smith, *Petroleum Refiner*, vol. 33 (1954), p. 156.

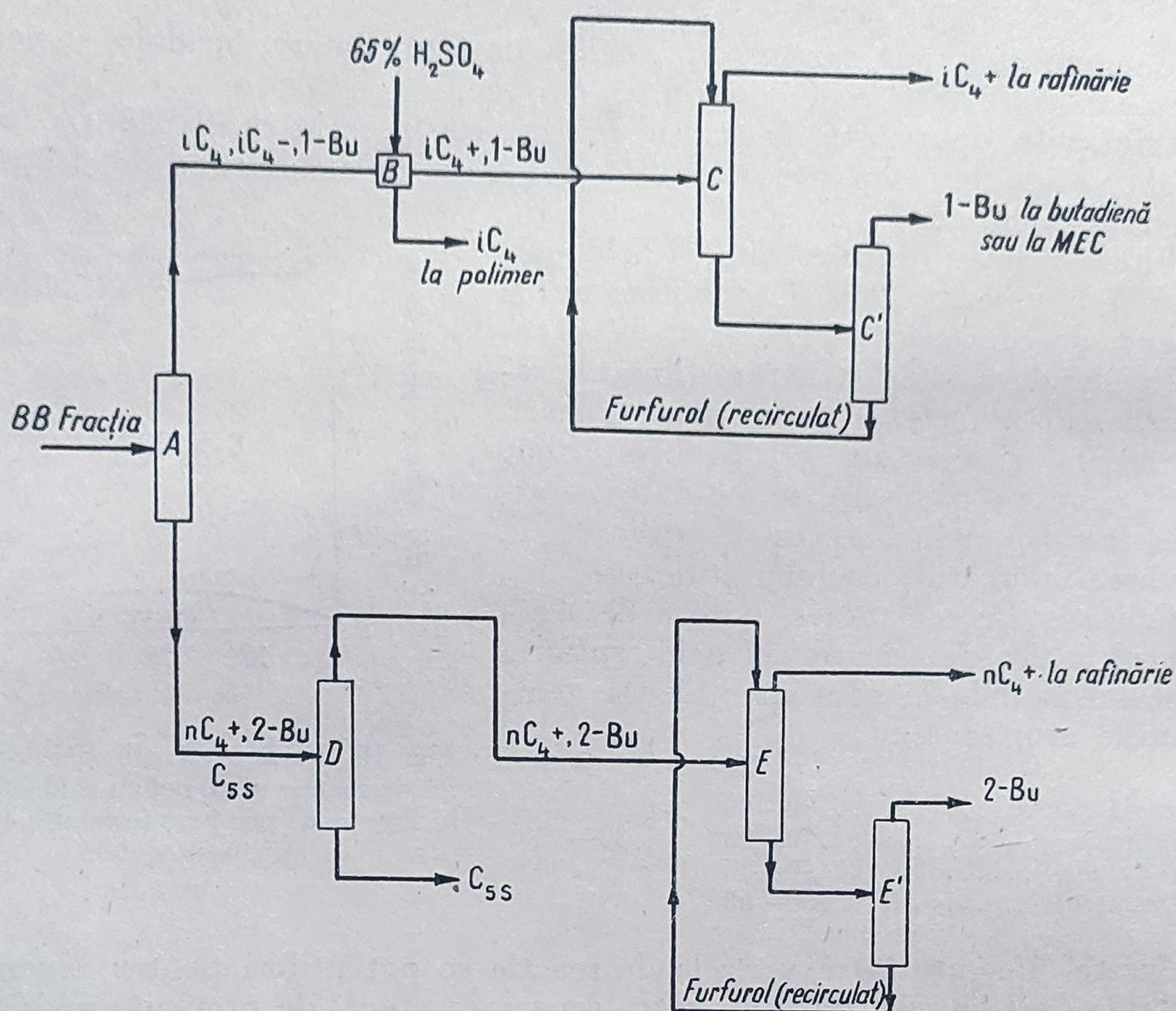


Fig. 17. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de separare a componenților din fracțiunea C_4.

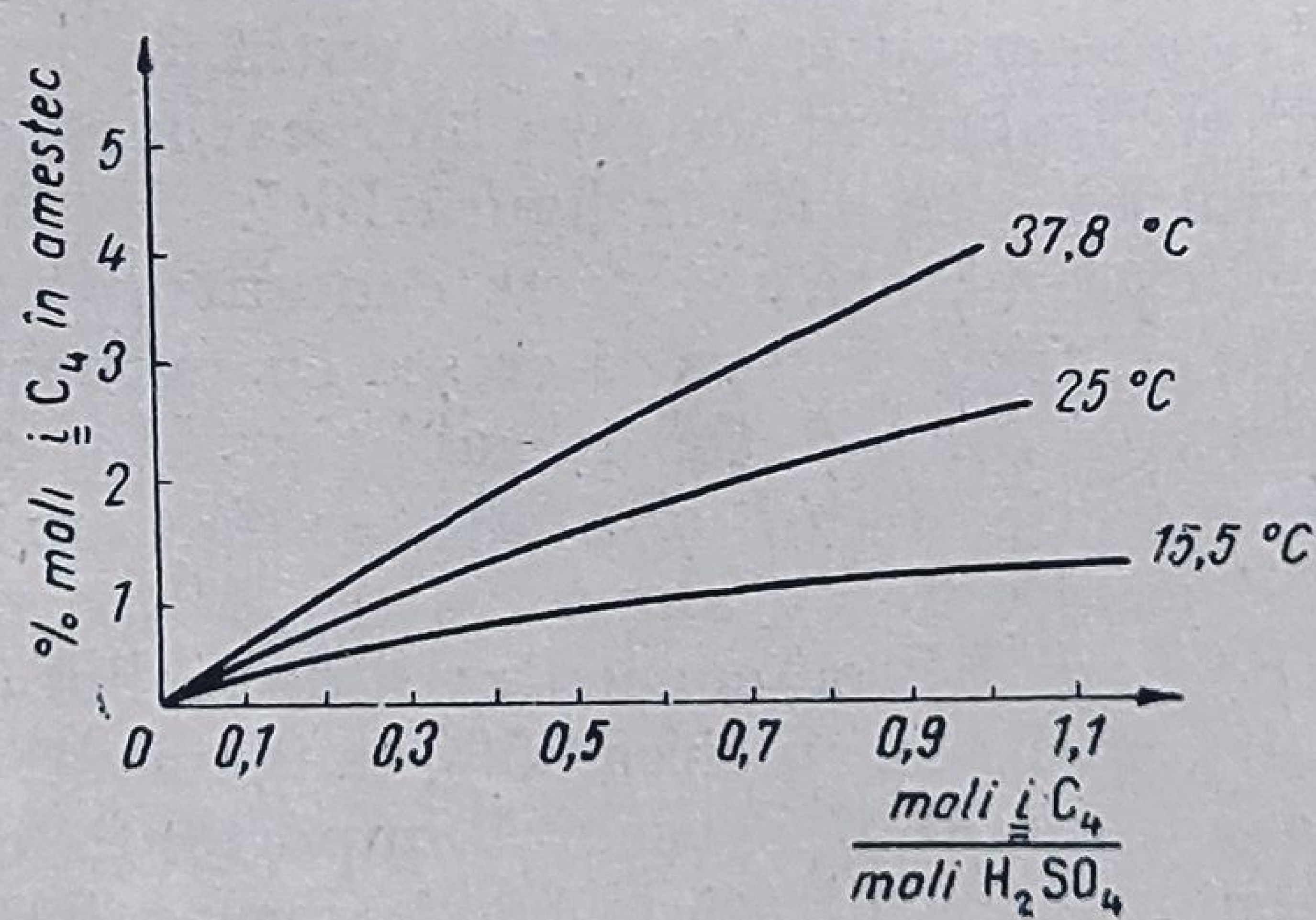


Fig. 18. Variația procentului molar de izobutenă rămasă în faza hidrocarbură, cu raportul reactanților, la diverse temperaturi.

Separarea izobutenei prin acest procedeu are inconvenientul corosivității acidului sulfuric diluat, care apare în etapa de recuperare.

Din această cauză s-a aplicat și un procedeu analog precedentului de fabricare a diizobutenei, obținîndu-se prin încălzirea sub presiune a soluției de sulfat

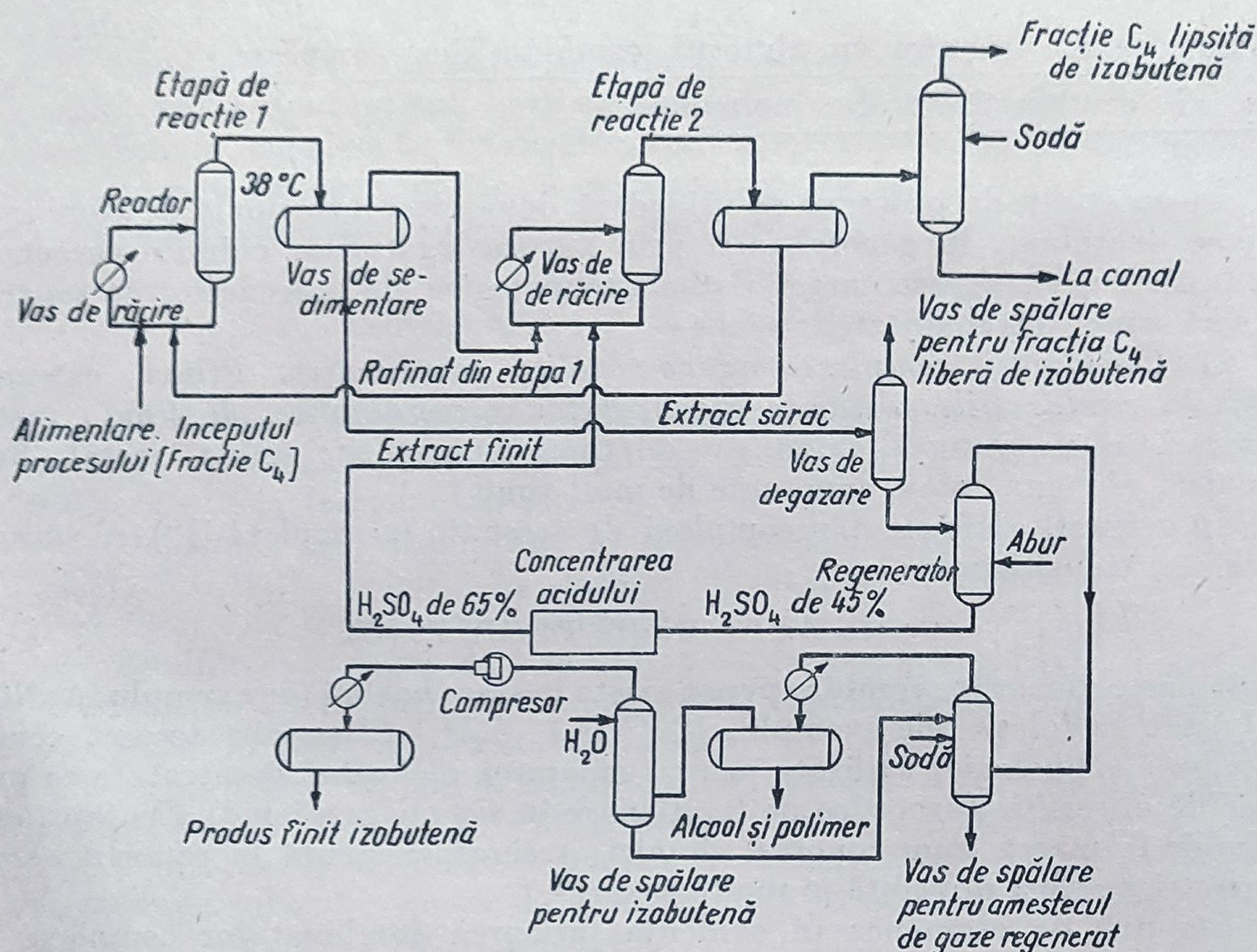


Fig. 19. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de extracție a izobutenei din fracțiunea C_4 cu ajutorul H_2SO_4 de 65% concentrație.

acid de terțiar-butil în acid sulfuric, obținută în procedeul descris mai înainte, un amestec de circa 25% triizobutenă și circa 75% diizobutenă. Depolimerizarea [1] acestui amestec de dimeri și trimeri se face în fază gazoasă, la 350°C, în cataliză eterogenă, pe un catalizator conținînd oxizi de aluminiu, fier, magneziu și calciu pe silicagel, obținîndu-se izobutenă, care poate conține pînă la 20% hidrocarburi saturate.

Procedee de separare prin sulfonare. O metodă veche de separare, prin tratarea cu acid sulfuric, utiliza reacția de sulfonare a xilenilor izomeri și a etil-benzenului.

Viteza reacției de sulfonare a *m*-xilenului este mai mare decît viteza reacției de sulfonare a celorlalți componenți din amestec; de asemenea, viteza de scindare prin hidroliză a acidului *m*-xilen-sulfonic este mai mare decît viteza de

[1] F. Ciopetta, S. Macuga, L. Leum, Ind. Eng. Chem., vol. 40 (1948), p. 2091.

hidroliză a celorlalţi acizi sulfonici rezultaţi din amestec (desigur la aceeaşi temperatură [1].

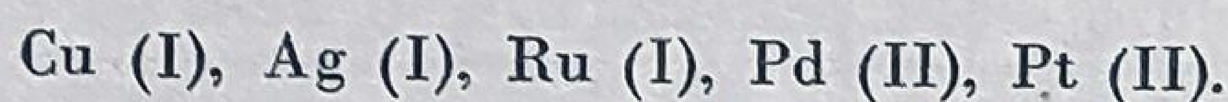
Se pare totuşi că nu s-au putut obţine componenţi suficient de puri prin această metodă.

c. Procedee de separare cu ajutorul combinaţiilor complexe şi al combinaţiilor de incluziune

În acest tip de procedee se utilizează două clase principale de combinaţii care se deosebesc, în general, atît prin natura legăturilor chimice caracteristice fiecăruia, cît şi prin caracteristicile tehnologice ale procedeelor de separare în care sînt întrebuinţate.

1) *Combinaţii complexe organo-metalice coordinative.* Prima categorie cuprinde *combinaţiile complexe organo-metalice coordinative, de tipul*: metal, hidrocarbură nesaturată, anion, sau de tipul aminaţilor: anion metal, bază organică, alchenă anion, cunoscute de mult timp [2].

În general, olefinele dau complexi de acest tip („complexi II“) cu sărurile metalelor tranziţionale:



Cu (I), Ag (I), Ru (I), Pd (II), Pt (II).

O parte din aceste combinaţii pot exista în stare lichidă (de exemplu, $AgNO_3$, C_3H_6) sau în soluţie (de exemplu, $[Cu(NH_3)_x \cdot C_2H_4]$ Cl şi, din această cauză, procedeele tehnologice utilizate pentru separarea olefinelor sînt tratate ca procedee de absorbţie (procedee de fracţionare în sistem gaz-lichid). De fapt, este vorba de formarea unor compuşi chimici, a căror existenţă în raporturi stoechiometrice a fost dovedită în multe cazuri [3].

S-a pus de asemenea în evidenţă formarea combinaţiilor complexe de acelaşi tip existente în stare cristalizată (ca de exemplu $[Pt(NH_3), C_2H_4]$ Cl; CuCl, C_2H_4; $HgCl_2$, C_nH_{2n}).

Pînă acum nu s-au publicat date asupra aplicării industriale a procedeelor de separare în sistem gaz-solid, cu combinaţii din această din urmă serie.

A doua categorie de combinaţii, denumite curent, dar nejustificat, combinaţii complexe, sînt combinaţiile de incluziune.

Clasificarea combinaţiilor de incluziune printre tipurile caracteristice de combinaţii chimice se face pe baza caracteristicilor geometrice (forma şi dimen-

---

[1] G. Bourjol, *Chim. et Ind.*, vol. 78 (1957), p. 214.

[2] F. Hein, *Koordinations Lehre*, Leipzig, R.D.G. (1954);
F. Keller, *Chem. Review*, vol. XXVIII, (1941), p. 229.

[3] De menţionat că formarea combinaţiilor moleculare complexe se întîlneşte frecvent şi în unele procese de extracţie, de exemplu extracţia selectivă a hidrocarburilor aromatice discutată mai înainte (cu SO_2 sau cu alţi solvenţi polari, ca, de exemplu tetranitrometanul) se datoreşte foarte probabil formării unor complecşi labili, de tipul donor-acceptor de electroni, cu formarea unor legături dipol-dipol indus: $Ar^+ \longrightarrow S\,{:}O^- \,{:}\,{:}O$ şi $Ar^+ \longrightarrow \overset{+}{N}(O^-)(O^-)C(NO_2)_3$.
Întrucît existenţa cinetică a acestor specii moleculare labile nu a fost dovedită încă, procesele de extracţie de acest fel sînt considerate procese fizice.

hidroliză a celorlalţi acizi sulfonici rezultaţi din amestec (desigur la aceeaşi temperatură [1].

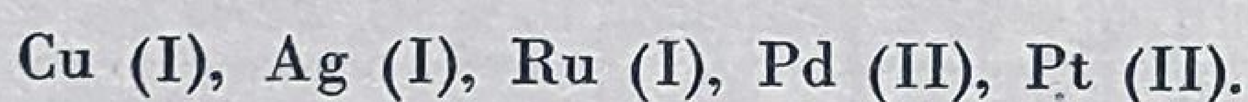
Se pare totuşi că nu s-au putut obţine componenţi suficient de puri prin această metodă.

c. Procedee de separare cu ajutorul combinaţiilor complexe şi al combinaţiilor de incluziune

În acest tip de procedee se utilizează două clase principale de combinaţii care se deosebesc, în general, atît prin natura legăturilor chimice caracteristice fiecăruia, cît şi prin caracteristicile tehnologice ale procedeelor de separare în care sînt întrebuinţate.

1) *Combinaţii complexe organo-metalice coordinative.* Prima categorie cuprinde *combinaţiile complexe organo-metalice coordinative, de tipul*: metal, hidrocarbură nesaturată, anion, sau de tipul aminaţilor: anion metal, bază organică, alchenă anion, cunoscute de mult timp [2].

În general, olefinele dau complexi de acest tip („complexi II") cu sărurile metalelor tranziţionale:



O parte din aceste combinaţii pot exista în stare lichidă (de exemplu, $AgNO_3$, C_3H_6) sau în soluţie (de exemplu, $[Cu(NH_3)_x \cdot C_2H_4]$ Cl şi, din această cauză, procedeele tehnologice utilizate pentru separarea olefinelor sînt tratate ca procedee de absorbţie (procedee de fracţionare în sistem gaz-lichid). De fapt, este vorba de formarea unor compuşi chimici, a căror existenţă în raporturi stoechiometrice a fost dovedită în multe cazuri [3].

S-a pus de asemenea în evidenţă formarea combinaţiilor complexe de acelaşi tip existente în stare cristalizată (ca de exemplu $[Pt(NH_3), C_2H_4]$ Cl; CuCl, C_2H_4; $HgCl_2$, C_nH_{2n}).

Pînă acum nu s-au publicat date asupra aplicării industriale a procedeelor de separare în sistem gaz-solid, cu combinaţii din această din urmă serie.

A doua categorie de combinaţii, denumite curent, dar nejustificat, combinaţii complexe, sînt combinaţiile de incluziune.

Clasificarea combinaţiilor de incluziune printre tipurile caracteristice de combinaţii chimice se face pe baza caracteristicilor geometrice (forma şi dimen-

---

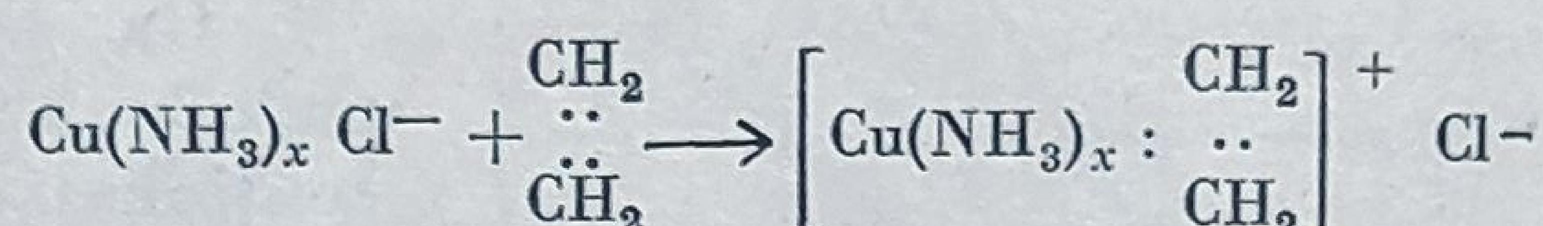
[1] G. Bourjol, *Chim. et Ind.*, vol. 78 (1957), p. 214.

[2] F. Hein, *Koordinations Lehre*, Leipzig, R.D.G. (1954);
F. Keller, *Chem. Review*, vol. XXVIII, (1941), p. 229.

[3] De menţionat că formarea combinaţiilor moleculare complexe se întîlneşte frecvent şi în unele procese de extracţie, de exemplu extracţia selectivă a hidrocarburilor aromatice discutată mai înainte (cu SO_2 sau cu alţi solvenţi polari, ca, de exemplu tetranitrometanul) se datoreşte foarte probabil formării unor complecşi labili, de tipul donor-acceptor de electroni, cu formarea unor legături dipol-dipol indus: $Ar^+ \longrightarrow S{:}O^- \; \dot{:}{:}O$ şi $Ar^+ \longrightarrow \overset{+}{N}(O^-)(O^-)C(NO_2)_3$.
Întrucît existenţa cinetică a acestor specii moleculare labile nu a fost dovedită încă, procesele de extracţie de acest fel sînt considerate procese fizice.

siunea moleculelor și rețelelor cristaline care iau parte la formarea, prin incluziune, a unei combinații moleculare), și nu pe baza criteriilor clasice de caracterizare a naturii și mărimii forțelor de legătură chimică, dintre atomii care alcătuiesc specia moleculară. Combinațiile din această categorie se întrebuințează în procedeele de separare care lucrează în sisteme lichid-solid sau gaz-solid.

Combinații complexe organo-metalice coordinative. Aceste combinații complexe de tipul [metal, bază organică, olefină]$^+$ anion$^-$, din prima categorie menționată, cuprind, în majoritate, combinații complexe de tip donor-acceptor de electroni (întrucît participă electronii π, au fost denumiți complexi „π"), între ioni și molecule cu dipol indus, de exemplu :



Se cunosc [1] și combinații CuCl, C_2H_4; CuCl, C_4H_6 (butadienă), existente în stare cristalizată, dar domeniul lor de stabilitate este limitat la presiuni ridicate sau la temperaturi joase.

Domeniul de stabilitate al combinațiilor de tipul [Cu (Bază organică)$_x$ · C_2H_4]$^+$ Anion$^-$, în soluție apoasă, se situează la presiuni între 1 și 20 at, la temperatura ordinară.

Studiile experimentale [2] au arătat că, în anumite condiții, se poate ajunge la obținerea unei soluții apoase conținînd 1 mol C_2H_4/1 atom-g Cu, sau foarte apropiate de acest raport stoechiometric.

Solubilitatea în apă a combinațiilor cuproase de acest tip, cît și viteza reacției lor cu olefinele, în soluție apoasă, variază, printre altele, și cu natura bazei coordinate atomului de cupru și cu natura anionului. Reactivitatea și constituția soluțiilor apoase de acest fel au făcut obiectul unor studii sistematice ale lui C. Iațimirski [3] și A. Masoov [4].

Procedeele industriale de separare a etenei cu astfel de soluții sînt greu de operat, datorită instabilității lor și dificultăților de a atinge (la presiuni și temperaturi convenabile) coeficienți de chimiosorbție suficient de mari pentru a asigura o productivitate economică.

Obținerea unei „încărcări" în etenă a soluției utilizate ca absorbant, cît mai aproape de raportul 1 mol C_2H_4/1 atom-g Cu, este legată de realizarea unei concentrații cît mai mari de cupru în soluție apoasă. Se cunosc puțini aminați cuproși cu solubilitate suficient de mare pentru a asigura o astfel de concentrație, avînd în același timp o stabilitate suficientă.

Principalele baze experimentale sînt NH_3, piridină (C_5H_5N), monoetanol-amină $H_2N—CH_2—CH_2OH$, dietanol-amină $HN(C_2H_4OH)_2$, trietanol-amină $N(C_2H_4OH)_3$, iar anionii : Cl^-, NO_3^-, $C_6H_5O^-$, $HO—C_6H_4—COO^-$ (salicilat).

---

[1] H. Tropsch, V. Mattax, J. Am. Chem. Soc., vol. 57 (1935), p. 1102; F. Goldstein, *loc. cit.* (1958), p. 204.

[2] Bios 6805; Cios 27/85; V. Vântu, I. Istudor, N. Eclemeea, Lucrările I.P.G.G., vol. III (1957), p. 15.

[3] C. Iațimirski, *Uspehii himii* (1953), p. 4.

[4] A. Masoov, *J. Himisceskoi promîșlennosti*, vol. 7 (1938), p. 15.

Rezultatele cantitative obținute în cazul separării etenei cu complecși din seria enumerată mai sus sînt rezumate în figura 20.

Industrial, se lucrează la presiuni în jurul a 15 at, în turnuri de absorbție — din materiale rezistente la coroziune, ca gresie sau emailuri — în contracurent, utilizînd în special monoetanol-amină și azotat cupros.

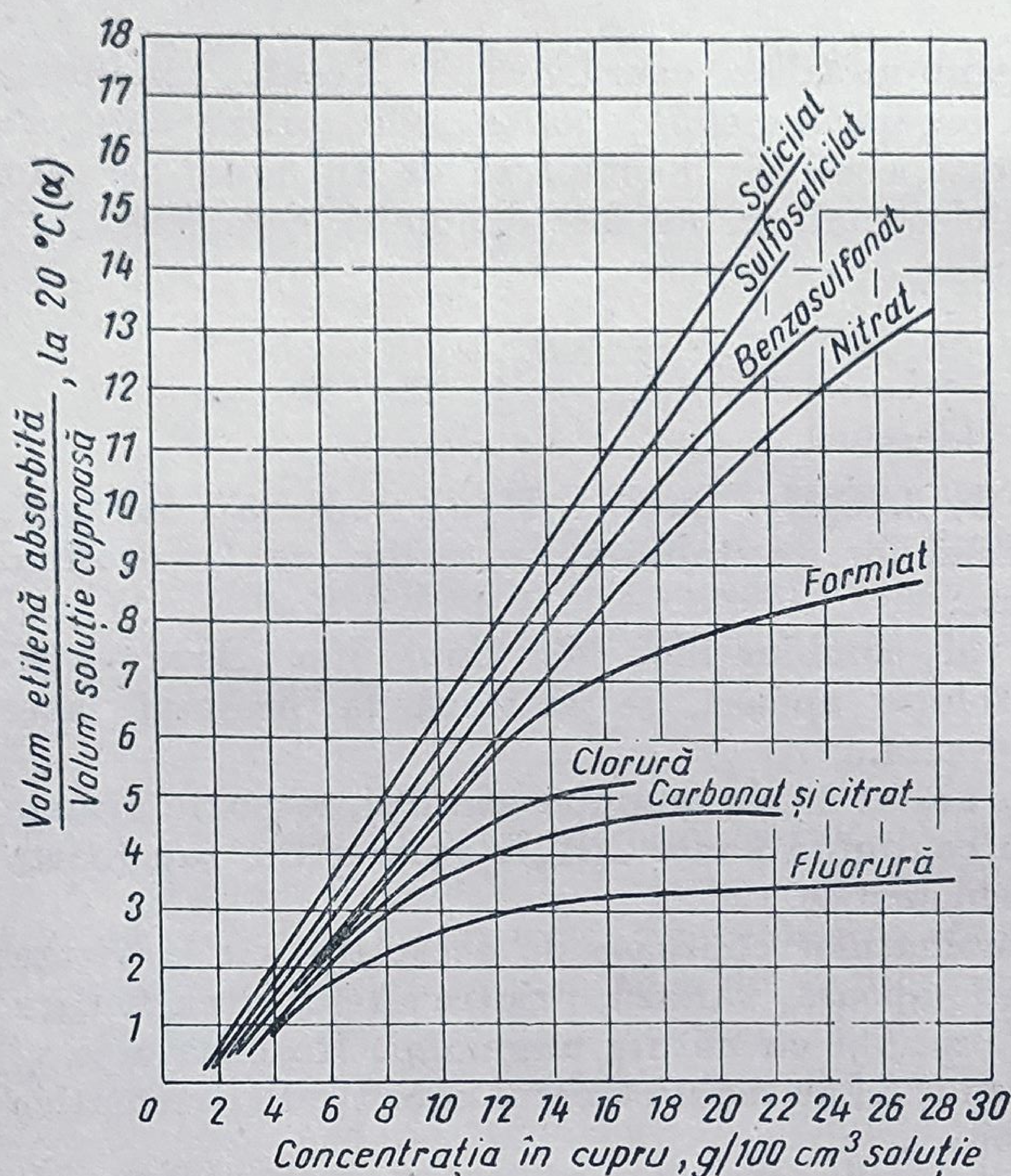


Fig. 20. Variația coeficientului de chimiosorbție al etenei (α) cu conținutul în cupru al soluției pentru diferite săruri de cupru.

Etena absorbită este recuperată din soluție prin destindere treptată, la 3; 1,4; 1,1; 0,35 și 0,1 at.

Gazele rezultate în primele două trepte (3 și 1,4 at), conținînd etenă mai puțin concentrată, sînt trimise din nou în circuitul de chimiosorbție. Din ultimele trei trepte de desorbție se obține etenă de circa 96% concentrație, care este trimisă la turnurile de neutralizare a suspensiilor (acide sau alcaline) antrenate.

Variația coeficientului de chimiosorbție cu presiunea pentru olefinele C_2—C_4, prezentată în figura 21, duce la constatări interesante.

Se vede că valoarea coeficientului de chimiosorbție pentru etenă este, între 0 și 12 at, mai mare decît pentru propenă și *n*-butenă, dar mai mic decît pentru butadienă, datorită, probabil, factorilor sterici.

Diferențele sînt relativ mari între etenă și propenă (de circa 7,6/1 la 1 at), dar neglijabile între propenă și butenă; în ambele cazuri însă sînt neinteresante pentru separarea industrială a olefinelor între ele.

De remarcat că acest procedeu nu permite separarea olefinelor de CO, care reacționează și el cu complecși cuproși.

2) *Separarea butadienei.* Unele procedee industriale aplică, la separarea butadienei din fracția C_4, o metodă în care se utilizează acetat de cupru și acetat de amoniu [1].

[1] C. Morell, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., vol. 42 (1946), p. 473; J. Happel, *Science of Petroleum*, *loc. cit.*, vol. V (1953), p. 119.

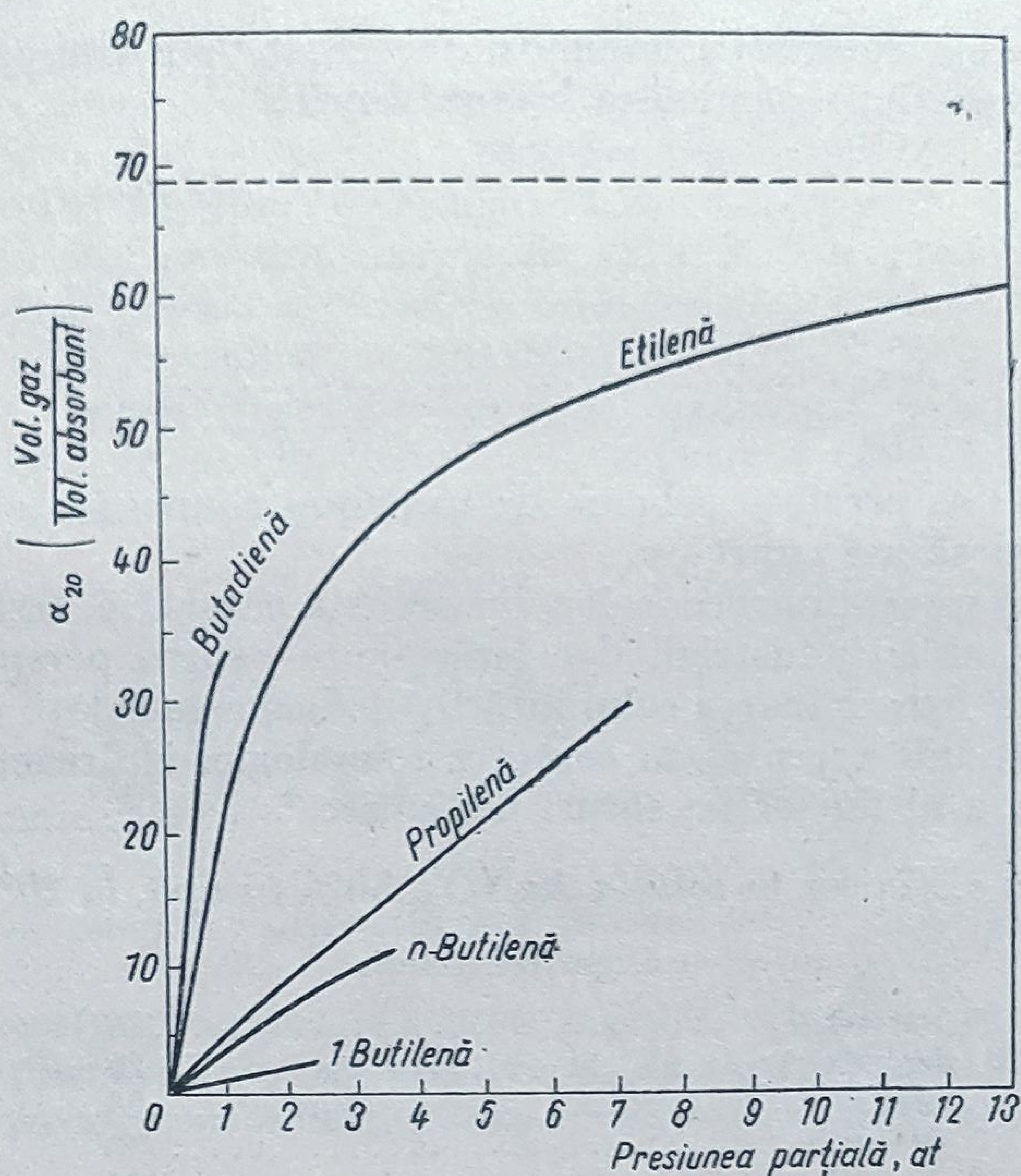


Fig. 21. Variația coeficientului de chimiosorbție cu presiunea pentru olefinele C_2—C_4.

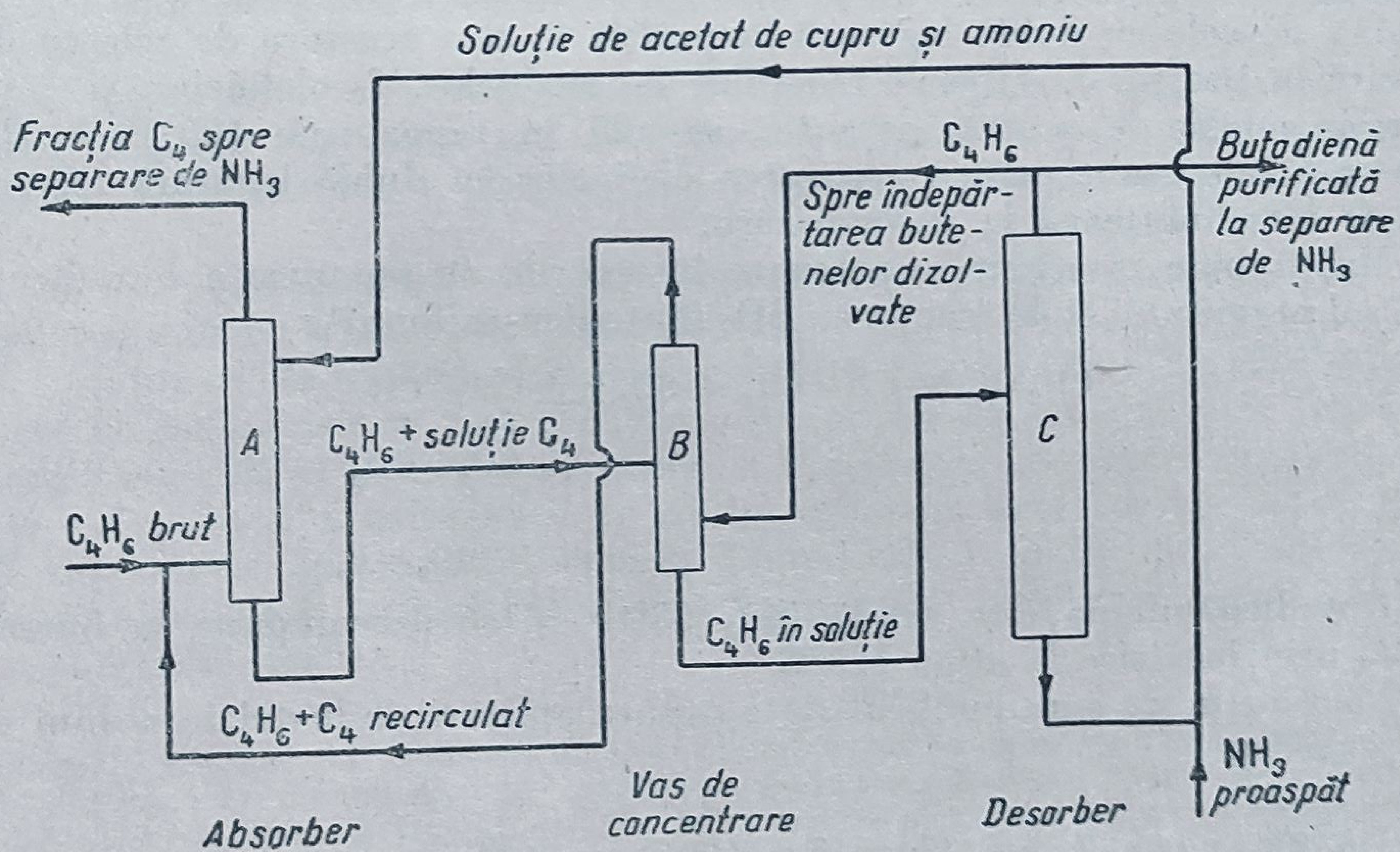


Fig. 22. Schema de principiu a unei instalații de separare a butadienei cu săruri cuproase.

Solubilitatea olefinelor C_4 în soluții de acetat de cupru-acetat de amoniu, la 0°C și 0,5 at presiune parțială a hidrocarburii :

	Solubilitate (mol/l)
i=C_4	0,02
1=C_4	0,07
2-butenă trans	0,013
2-butenă cis	0,028
C_4H_6 (butadienă)	0,7

În figura 22 se prezintă schema de principiu a unei instalații de separare a butadienei, cu săruri cuproase.

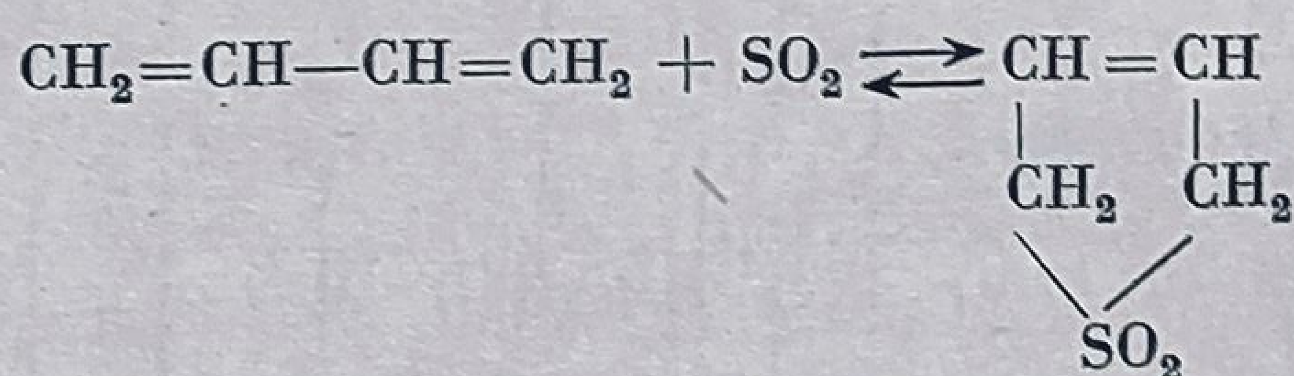
În cadrul enumerării procedeelor din această categorie, trebuie citate unele date noi, neaplicabile industrial, dar interesante pentru perspectivele pe care le oferă, și anume determinarea solubilității olefinelor în soluții apoase de azotat de argint [1] și studiile recente, cu caracter tehnologic, ale reacției analitice, de mult cunoscute, a olefinelor cu săruri mercurice [2].

Solubilitatea olefinelor în *soluția* $AgNO_3$, 50% *în apă, la 20°C și 760 mm* Hg

	vol. gaz/vol. soluție
2- butenă	24
izobutenă	26
etenă	28
propenă	30
1- butenă	35

Tratarea olefinelor cu săruri mercurice s-a aplicat la separarea propenei de propan și a tridecenei de tridecan. Un rezultat particular obținut prin această metodă este separarea olefinelor izomere cu dubla legătură în poziția 1 (terminală), de cele cu dublă legătură în poziția 2, și a acestora de cele cu dubla legătură în poziția 3. Vitezele reacțiilor *1*- olefinelor, *2*- olefinelor și *3*- olefinelor, cu soluție de acetat mercuric, se află în raporturile 100/10/1. Procedeul ar fi interesant pentru separarea olefinelor cu dublă legătură terminală, care se întrebuințează la polimerizare.

Mai trebuie în sfîrșit menționate încercările de separare a butadienei cu ajutorul produsului ei de reacție cu SO_2 (butadien-sulfona)[3] :



Butadien-sulfona este solidă (p.t. 65°C) și se descompune în butadienă și SO_2 prin încălzire la circa 125°C.

Pînă acum nu s-au publicat date asupra aplicării industriale a unui astfel de procedeu.

---

[1] A. Francis, J. Am. Chem. Soc. (1951), p. 3709.

[2] G. Spengler și colab., Brennstoff Chem., vol. 37 (1956), p. 47.

[3] Staaterman, Mauis, Stager, Pierotii, Chem. Eng. Progr., vol. 43 (1947), p. 148; L. Frank, P. Stevens, Organic Synthesis, vol. 29 (1949), p. 59.

3) *Procedee de separare cu ajutorul combinațiilor de incluziune* [1]. *Cristalizare extractivă. Site moleculare.* Procedeele de separare care utilizează combinații de *incluziune* se aplică în sisteme eterogene gaz-solid sau lichid-solid, necesitînd, în toate cazurile aplicate industrial, formarea unui compus solid (cristalizat) [2], în care este sau urmează să fie inclusă — și apoi eliminată — componenta care trebuie separată. Această caracteristică comună procedeelor care utilizează combinații de incluziune determină și soluții tehnologice analoge, oarecum, procedeelor de adsorbție. Produsul de reacție solid este utilizat în pat fix, sau în suspensie, în sistem dinamic, iar separarea componentei incluse se face în sisteme semicontinue sau continue.

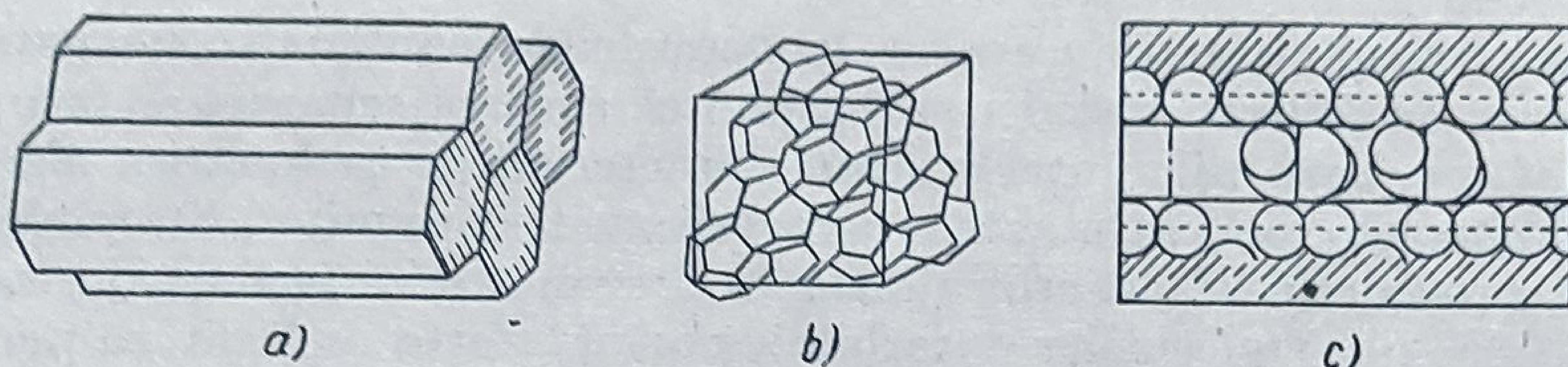


Fig. 23. Tipuri de goluri în rețelele cristaline ale combinațiilor de incluziune.

Caracterizarea acestor procedee, în raport cu procedeele de adsorbție, implică discutarea posibilităților teoretice de formare și, de asemenea, a posibilităților particulare lor de separare, posibilități pe care nu le oferă, totdeauna, și procedeele de adsorbție.

S-a spus, mai înainte, că formarea combinațiilor de incluziune este condiționată de factori sterici, care determină posibilitatea de includere a moleculelor unei componente, denumită *„componentă inclusă“*, în golurile rețelei cristaline sau chiar în golul moleculei unei alte componente, denumită *„componentă suport“*.

Factorii geometrici care condiționează deci incluziunea sînt forma și dimensiunile *golurilor moleculare* sau ale *golurilor rețelelor cristaline* ale componentei suport și, de asemenea, forma și dimensiunile *moleculei* ce urmează a fi inclusă.

Simetria cîmpului de forțe din golul unei rețele cristaline implică includerea unei molecule cu o simetrie determinată.

Deci, din punct de vedere al formei golurilor rețelei cristaline (fig. 23), combinațiile de incluziune au fost clasificate în combinații cu goluri de forma unor „canale“ (fig. 23, *a*) (simetrie cilindrică, 2 dimensiuni „obligate“, denumite în unele cazuri „aducți“), combinații cu goluri de forma unor „celule“ închise, figura 23, *b* (simetrie aproximativ sferică, 3 dimensiuni „obligate“, denumite „clatrați“) și combinații în care golurile au forma unor „straturi“, figura 23, *c* (1 dimensiune „obligată“).

---

[1] Bibliografie generală: J. Hersch, K. Charles, Site moleculare, Reinhold, New York (1962): F. Cramer, Combinații de incluziune, Springer, Berlin (1954); Mendelcorn, Chem. Review, vol. 59 (1959), p. 827; V. Vântu și D. Săndulescu, Anal. rom.-sov., vol. 3 (1960), p. 99.

[2] Se va vedea mai departe că există totuși o clasă de combinații de incluziune în goluri *moleculare*, care pot exista și în soluții, dar pînă acum aceste combinații nu au avut aplicații industriale.

Componentele incluse se pot clasifica, în linii mari, după forma moleculelor lor, în componente cu molecule de formă: sferică (H_2, N_2, Cl_2, CH_4, CCl_4), alungită (hidrocarburi parafinice liniare, celuloză, proteine, cauciuc), plană (hidrocarburi aromatice, derivați funcționali aromatici, sulf ortorombic). O categorie oarecum aparte o constituie macromoleculele tridimensionale.

Cele cîteva zeci de combinații de incluziune, cunoscute pînă în momentul de față, nu pot fi clasificate decît morfologic, datorită marii diversități a forțelor care mențin unitatea edificiului cristalin, unei diversități tot atît de mari a constituției chimice a componenților și faptului că schimbarea tipului cristalografic al rețelei, la formarea combinației de incluziune, nu permite clasificarea nici din acest punct de vedere.

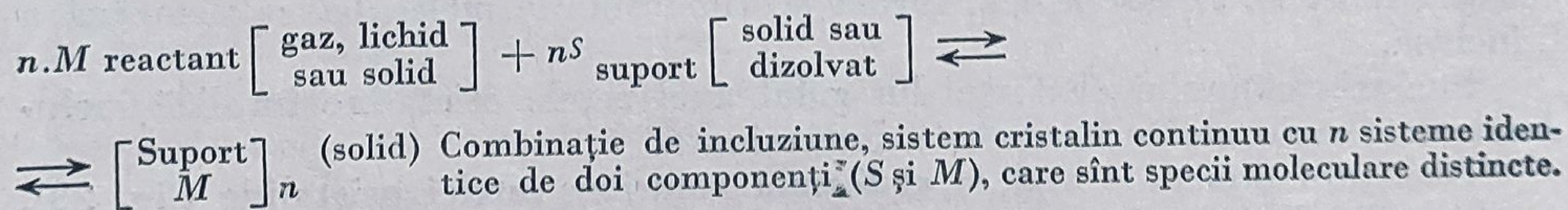
Datorită posibilității de a separa, cu acest fel de combinații, componenți din aceeași clasă de indivizi chimici și faptului că această separare se face la scară moleculară, pe baza diferențelor dintre caracteristicile geometrice ale moleculelor, combinațiile din toate aceste categorii au fost numite „site moleculare".

Și în procedeele de adsorbție intervin factori sterici (geometria suprafeței adsorbantului și a moleculelor adsorbite), pe lîngă forțe de legătură polare, dar importanța relativă a factorilor sterici care depind de *mărimea* moleculelor este mai mare decît aceea a factorilor sterici care depind de *forma* lor.

Viteza formării aducților și clatraților este apreciabil mai mare decît viteza cu care se atinge echilibrul în majoritatea proceselor de adsorbție, a căror cinetică este comparabilă însă cu aceea a formării combinațiilor de incluziune în rețele cristaline cu goluri de forma straturilor (zeoliți).

Combinațiile de incluziune nu îndeplinesc întotdeauna condițiile de caracterizare pentru combinațiile chimice clasice : raporturi stoechiometrice întregi între componenți să constituie o singură fază, iar la adăugarea unuia din componenți în cantități mai mari decît corespund raportului stoechiometric să apară două sau mai multe faze.

Condiții de formare. Reacțiile de formare a combinațiilor de incluziune în golurile rețelelor cristaline pot fi reprezentate prin ecuații generale de tipul :



$$n.M \text{ reactant} \begin{bmatrix} \text{gaz, lichid} \\ \text{sau solid} \end{bmatrix} + nS \text{ suport} \begin{bmatrix} \text{solid sau} \\ \text{dizolvat} \end{bmatrix} \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{bmatrix} \text{Suport} \\ M \end{bmatrix}_n \text{ (solid)}$$

Combinație de incluziune, sistem cristalin continuu cu n sisteme identice de doi componenți (S și M), care sînt specii moleculare distincte.

Nu s-a constatat vreo relație între forma și dimensiunile golurilor din rețeaua cristalină a componentei suport și sistemele de fază inițiale, în care poate fi obținută combinația de incluziune. De asemenea, nu se cunosc relații sigure între forma și dimensiunile rețelelor cristaline (moleculare sau ionice) și natura sau structura moleculelor (sau ionilor) care formează aceste rețele.

Formează astfel rețele cristaline cu goluri de tip canal, care pot da combinații de incluziune, compușii care fac parte din cele mai variate clase de combinații organice sau anorganice ca, de exemplu : amide (ureea, tioureea), nitronații organice sau anorganice ca, de exemplu : amide (ureea, tioureea), nitroderivați aromatici (4—4′ dinitrodifenil), acizi colici, ciclodextrine, unii zeoliți naturali sau sintetici.

Grupele de atomi care formează rețeaua cristalină pot fi legate prin legături covalente, ionice, semiionice, legături de hidrogen etc.

Din punct de vedere termodinamic, structura cristalină cea mai stabilă — cu conținut minim de energie — corespunde, în cazul rețelelor cristaline ionice (între ale căror puncte nodale există numai legături neorientate), aranjării celei mai compacte (umplerii maxime a volumului). În cazul rețelelor cristaline covalente, aranjările cele mai compacte sînt acelea în care direcțiile de valență sînt cele mai puțin modificate, și nu acelea cu cel mai mare grad de compactitate. Aceste combinații au caracterul unor soluții solide de „pătrundere“ (și de substituție). Pe cînd soluțiile solide de substituție pot fi formate, în general, de substanțe cu structuri asemănătoare (ca și în cazul lichidelor), soluțiile solide de pătrundere pot fi formate și între substanțe cu structuri foarte diferite.

În astfel de combinații, principalele energii de legătură sînt energii de tip Van der Waals, deși uneori pot apărea energii de interacțiune de alte tipuri. Întrucît aceste forțe se exercită din toate direcțiile în care se află elemente ale edificiului cristalin, energia rezultantă poate avea, raportată la 1 mol substanță, valori apreciabile. Din măsurări calorimetrice s-a putut constata o proporționalitate între căldura de formare a combinațiilor de incluziune și gradul de umplere a spațiilor goale din rețeaua cristalină.

Distanța dintre atomii făcînd parte din molecule diferite este, pe de altă parte, limitată de forțe de repulsie („contacte Van der Waals“) și faptul acesta determină, în cazul combinațiilor de incluziune, o energie de interacțiune mai mare, în general, decît în starea lichidă, datorită existenței, în cazul moleculelor incluse, a unui număr mare de „contacte Van der Waals“.

Distanța minimă determinată de forțele de repulsie determină și raportul molar dintre componenta inclusă și componenta suport din combinația de incluziune.

Cinetica formării și descompunerii combinațiilor de incluziune este funcție de un număr mare de factori particulari fiecărui sistem și, în realitate, este foarte puțin cunoscută.

Caracteristicile geometrice trebuie, de asemenea, discutate pentru fiecare sistem de componenți în parte.

Combinații de incluziune cu goluri de tip canal. În această categorie se cunoaște numărul cel mai mare de exemple. Dintre acestea, combinațiile de incluziune ale ureei și tioureei (denumite „aducți“) au căpătat în ultimii zece ani o serie foarte numeroasă de aplicații în industrie și în cercetarea științifică.

În combinațiile sale de incluziune, ureea formează o rețea cristalină — suport — cu simetria unei prisme hexagonale, care prezintă un gol de forma unui canal, a cărui secțiune transversală are — pe baza măsurărilor roentgenografice — un diametru de 4,9 Å. În acest „gol“ se pot include molecule de hidrocarburi parafinice avînd o catenă liniară de cel puțin 6—8 atomi de carbon, întrucît diametrul secțiunii transversale a moleculelor hidrocarburilor parafinice liniare este cuprins între 3,8 și 4,2 Å.

O imagine a acestor așezări se vede în figura 24.

În stare pură ureea cristalizează în prisme tetragonale și nu hexagonale. Densitatea corespunzătoare formei tetragonale este de 1,323, pe cînd pentru structura hexagonală se calculează o densitate de 0,965. Este foarte puțin probabil că aductul se formează prin difuziunea moleculelor de hidrocarbură în interiorul canalului *după formarea* lui prealabilă, ci pare mult mai probabilă

formarea acestei structuri cristaline prin „creşterea" în spirală a edificiului format din molecule de uree în jurul moleculelor de hidrocarbură.

Prepararea aducţilor se face în sisteme lichid-lichid (soluţii de uree — hidrocarbură lichidă sau dizolvată) sau în sistem lichid-solid (hidrocarbură lichidă — uree solidă) dar în prezenţa *unor* mici cantităţi de *solvent* (metanol, acetonă, alte cetone).

Este foarte probabil că formarea aductului are loc simultan cu apariţia fazei solide care corespunde combinaţiei de incluziune.

Studiul echilibrului reacţiei de formare a aductului cuprinde luarea în consideraţie şi a unei serii de echilibre de faze : uree (solid) ⇄ uree (dizolvată), *n*-parafină (solidă sau lichidă) ⇄ *n*-parafină (dizolvată).

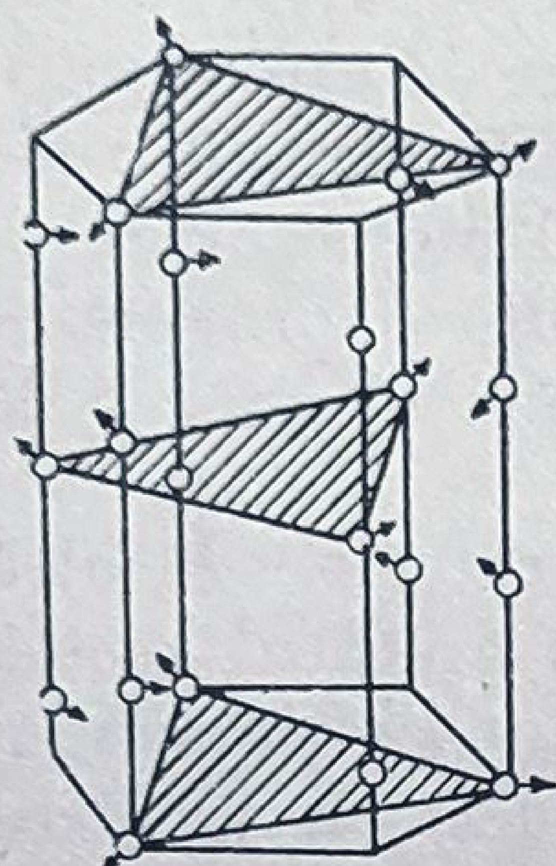
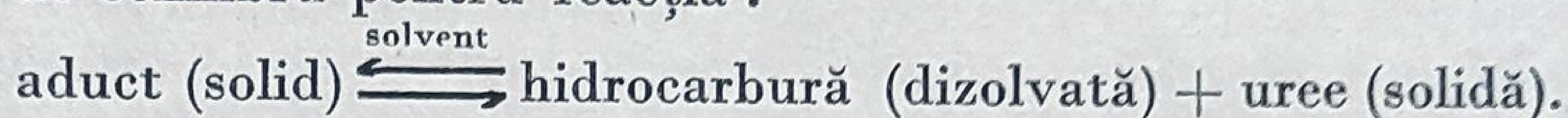




Fig. 24. Reţeaua cristalină a combinaţiilor de incluziune ale ureei. Proiecţia scheletului format de moleculele de uree, legate în spirală prin legături de hidrogen, este uşor idealizată.

Pe baza activităţii reactanţilor s-au calculat[1] constantele de echilibru pentru reacţia :



$$\text{aduct (solid)} \xrightleftharpoons{\text{solvent}} \text{hidrocarbură (dizolvată)} + \text{uree (solidă)}.$$

$$K = \frac{(\text{aduct.})_s}{(\text{uree})_s \ (\text{hidrocarbură}) \ \text{dizolvată}}$$

Inversul valorii K din ecuaţia de mai sus constituie o măsură a stabilităţii aductului.

S-a putut determina astfel variaţia constantei de echilibru cu temperatura la *n*-parafine C_6 — C_{16} în intervalul 0—80°C şi, de asemenea, variaţia constantei de echilibru cu numărul atomilor de carbon la diverse temperaturi (fig. 25 şi 26).

Între constanta de echilibru şi raportul molar uree-hidrocarbură s-a stabilit relaţia (aplicabilă la 25°C) :

$$\log K = 2{,}20 - 0{,}403\ m$$

(m = raport molar uree/hidrocarbură); de asemenea, s-a stabilit o relaţie între căldura de formare şi numărul atomilor de carbon ai hidrocarburii :

$$\Delta H = -6{,}5 + 2{,}37\ n \cdot \text{kcal/mol}$$

(n = numărul de atomi de carbon ai hidrocarburii parafinice).

După cum s-a mai spus, ureea formează, în condiţii normale de temperatură şi presiune, aducţi cu hidrocarburile parafinice liniare avînd mai mult decît 6 atomi de carbon (deci de la *n*-hexan în sus, al cărui aduct este totuşi instabil). Sub presiune şi la temperaturi joase se pare că s-a pus în evidenţă formarea unui aduct şi cu *n*-pentanul.

Pot forma aducţi şi unele izoparafine, în funcţie de numărul şi poziţia catenelor laterale, şi de asemenea alchil-cicloparafinele şi alchil-aromaticele. De asemenea, pot fi incluse în aduct, „prin inducţie" în prezenţa unei *n*-parafine

---

[1] A. Redlich, M. Gable, R. Beason, R. Miller, J. Am. Chem. Soc. vol. 72 (1950), p. 4161 .

liniare, și izoparafine care nu dau în stare pură aducți. În consecință, procedeul de separare cu uree nu este suficient de selectiv pentru a permite separarea indivizilor chimici și nici chiar a unor fracțiuni conținînd exclusiv o anume clasă de hidrocarburi.

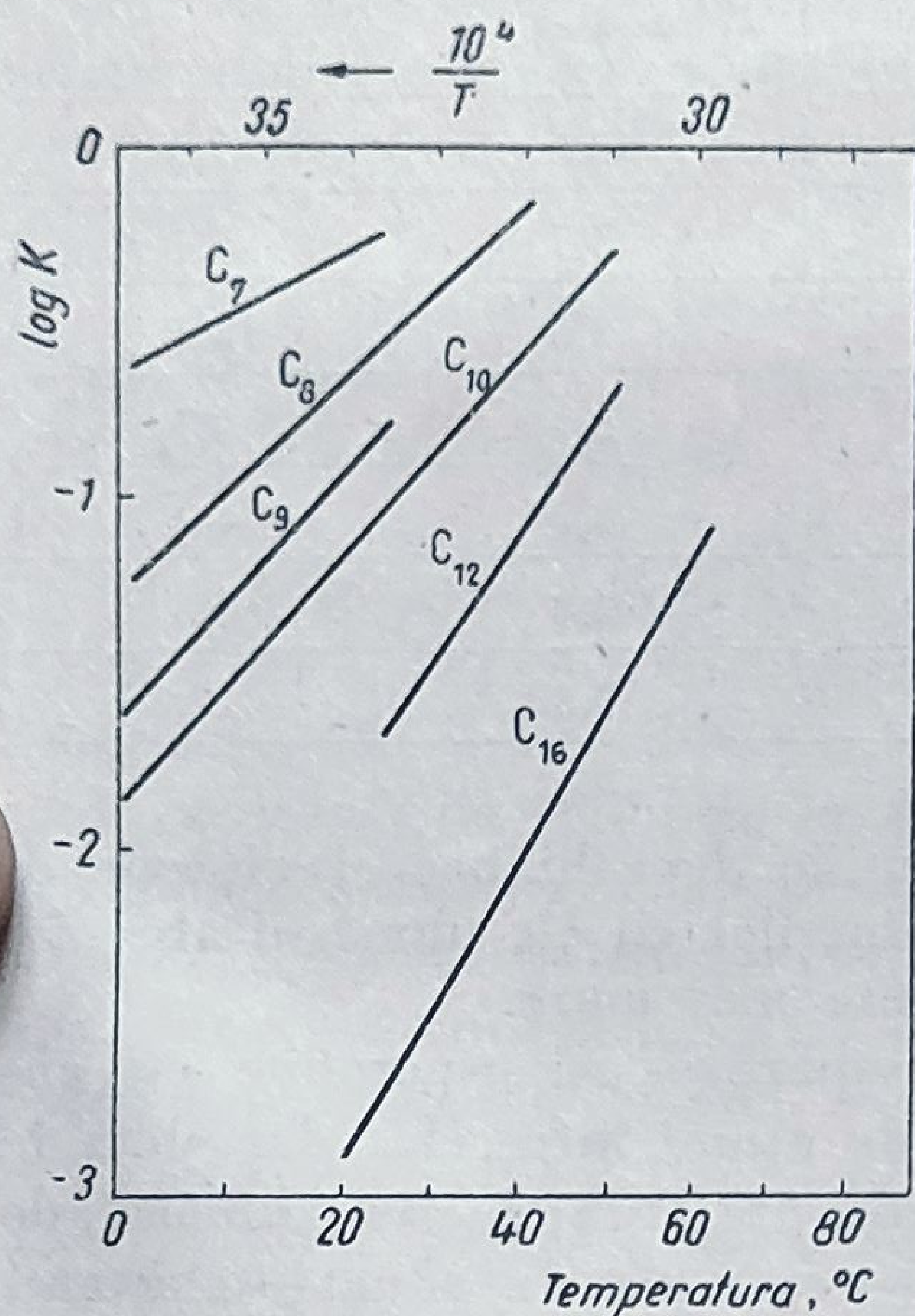


Fig. 25. Variația constantei de echilibru în reacția de formare a aducților ureei cu *n*-parafine C_7—C_{16}, în funcție de temperatură.

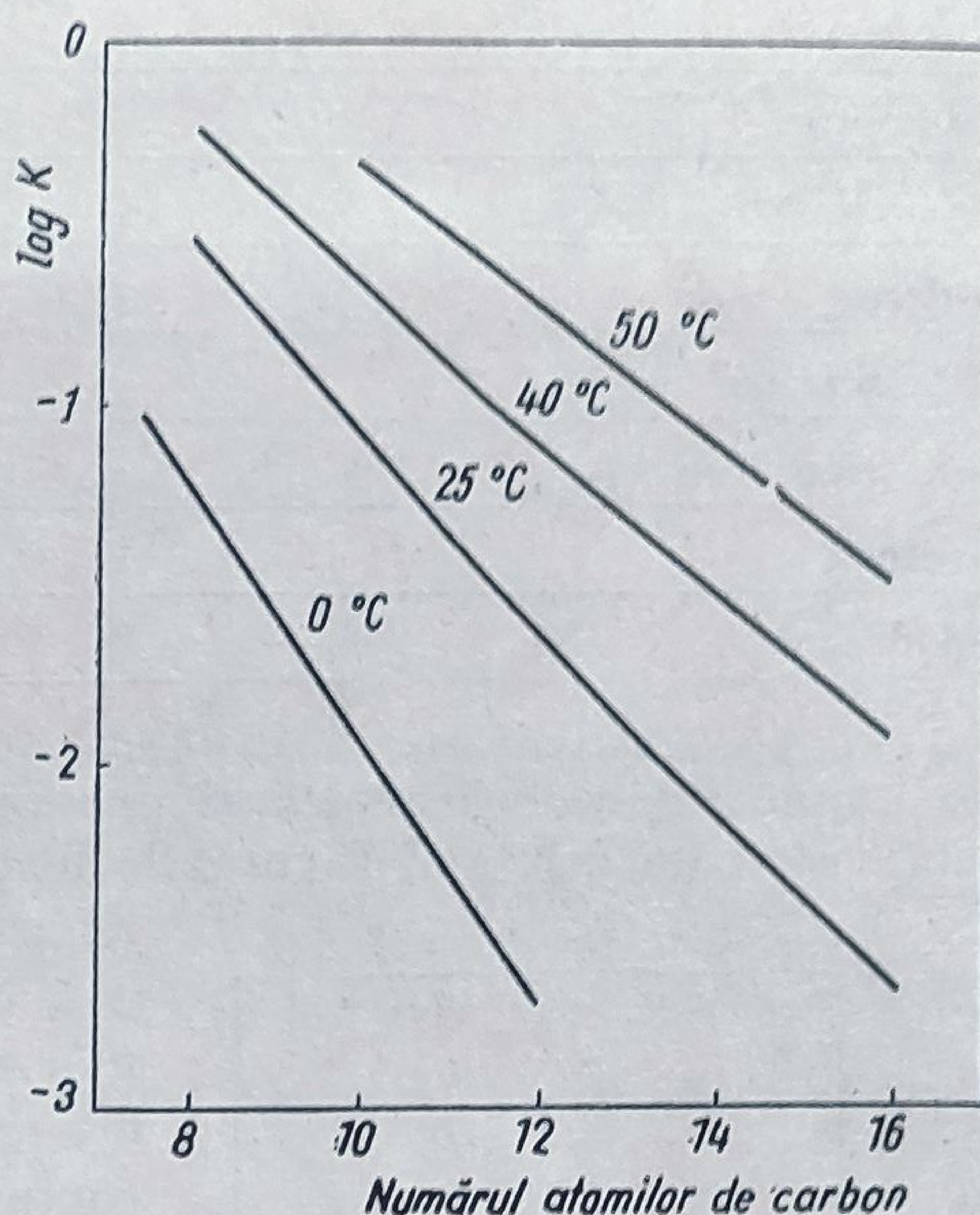


Fig. 26. Variația constantei de echilibru în reacția de formare a aducților ureei cu *n*-parafine, în funcție de numărul atomilor de carbon din molecula hidrocarburii, la diverse temperaturi.

Totuși, prin cristalizări extractive repetate, se pot separa concentrate foarte bogate în parafine normale cu cifră octanică joasă de fracțiunile izoparafinice, naftenice sau aromatice care sînt întrebuințate drept carburanți octanici.

Se știe, de asemenea, că formează aducți cu ureea și combinații funcționale, ca, de exemplu : acizi grași, esteri, halogenuri de alchil, mercaptani. Numărul minim necesar de atomi de carbon din catenă pentru a forma aduct este caracteristic fiecărei serii.

Raportul molar (m) moli uree/moli hidrocarbură în aducți, de formulă generală $C_n H_{2n+2} \cdot m\, CO(NH_2)_2$, este dat aproximativ de relația : $m = 0{,}65n + 1{,}5$, în care n este numărul atomilor de carbon. Variația raportului molar uree-hidrocarbură pentru n cuprins între 5 și 25 este dată în figura 27.

În general, se consideră aproximativ 0,75—0,8 moli uree pe grupă CH_2, iar căldura de reacție, aproximativ 1,6 kcal pe atom de carbon.

Se știe că în astfel de combinații cei doi componenți nu se află întotdeauna în raporturi molare întregi așa cum se vede în cele cîteva exemple din tabela 17.

Tabela 17

Compoziția și căldura de formare a unor aducți ai ureei

Hidrocarbura	moli uree / moli hidrocarbură	greutate uree / greutate hidrocarbură	ΔH kcal/mol
n-heptan	6	3,6	7,3
n-octan	7	3,7	9,7
n-decan	8,3	3,5	13,1
n-hexadecan	11,8	3,1	2,1
n-dotriacontan	23,8	3,1	—
l-octenă	6,3	3,4	7,3
l-dodecenă	9,3	3,3	12,6

La aceeași temperatură și presiune, pozițiile de echilibru și vitezele de reacție sînt cu atît mai favorabile formării aducților cu cît numărul atomilor de carbon este mai mare.

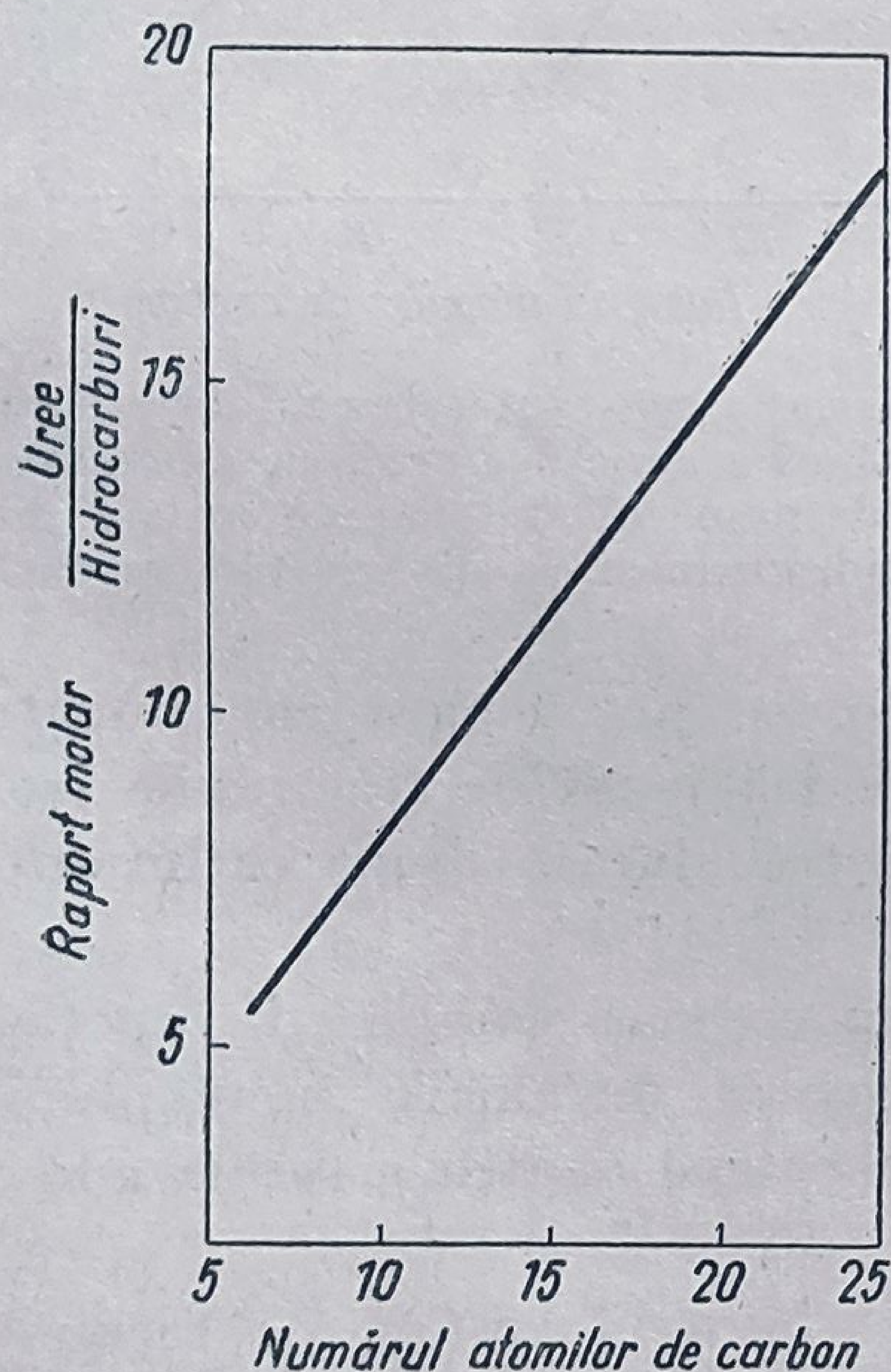


Fig. 27. Variația raportului molar uree-hidrocarbură din aduct cu numărul atomilor de carbon din molecula hidrocarburii.

Se pot separa astfel *n*-parafine cu număr diferit de atomi între ele, dar pînă la o anumită puritate, funcție de numărul de componenți — care pot da aduct — existenți în amestecul inițial și de numărul de trepte de cristalizare extractivă realizate.

Prin tratarea unui amestec conținînd 50% *n*-hexadecan și 50% *n*-octan, de exemplu cu o cantitate de numai 10% din cantitatea de uree corespunzătoare cantităților de hexadecan și octan din amestec, se poate obține o fracțiune conținînd 90 % hexadecan.

Tehnologic se utilizează pentru deparafinarea unor fracții care conțin hidrocarburi avînd între 7 și 8 atomi de carbon cantități de uree reprezentînd 3 părți (în greutate) uree la 1 parte (în greutate) *n*-parafină conținute în fracțiune.

Trebuie subliniată caracteristica principală a acestei metode care necesită recircularea unor cantități apreciabile de uree. Pentru a separa cantitativ, prin cristalizare extractivă cu uree, 1 kg *n*-octan este necesară — atunci cînd se atinge echilibrul — o cantitate de 3,6 kg uree, iar pentru 1 kg cetan sînt necesare — în aceeași ipoteză — 3,1 kg uree.

În procedeele în care se tratează fracțiuni conținînd circa 15% n-parafină cu soluții saturate apoase de uree se utilizează circa 3 volume soluție apoasă la 1 volum de materie primă.

Tioureea cristalizează, în aducți, în prisme romboedrice în care secțiunea transversală a canalului este cuprinsă între 5,8 și 6,8 Å. În acest canal se pot include hidrocarburi izoparafinice și cicloparafinice ale căror molecule au secțiuni transversale de dimensiuni apropiate.

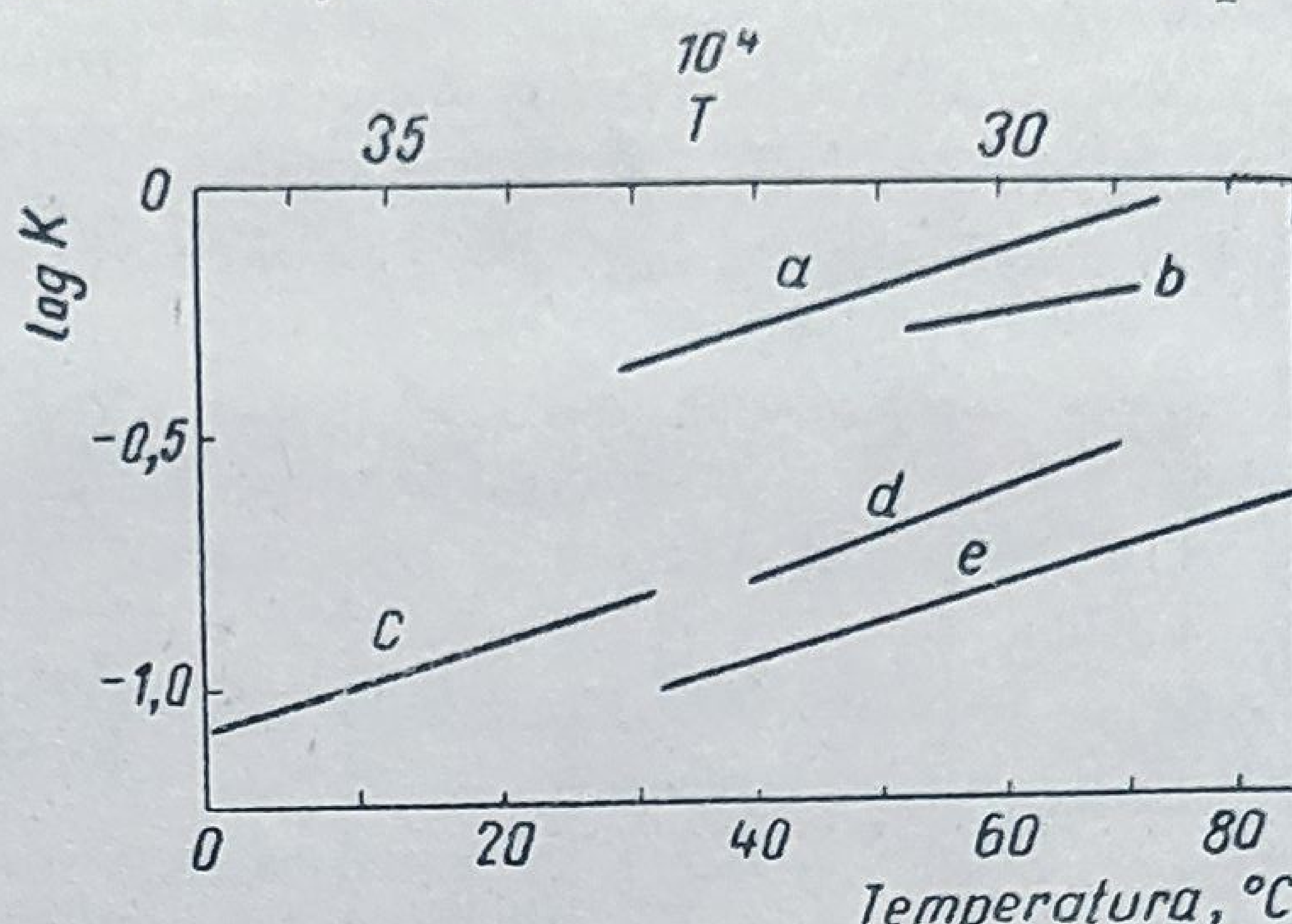


Fig. 28. Variația constantei de echilibru în reacția de formare a aducților tioureei cu izoparafine, cu temperatura.
a — 2, 2, 4-trimetil-pentan ; *b* — 2, 3-dimetil-butan ; *c* — 2, 2, 4, 4-tetrametil-pentan; *d* — 2, 2-dimetil-butan; *e* — 2, 2 trimetil-butan.

Formarea aducților tioureei, mai puțin stabili decît ai ureei, nu este atît de selectivă cît este în cazul ureei.

Se obțin astfel aducți cu izoparafine, ca 2, 2, 4-trimetil-pentan (izooctan), 2, 3-dimetil-butan (ale căror constante de echilibru sînt date în figura 28) etc., cu cicloparafine ca ciclohexan, metil-ciclohexan, decalină, dar și cu fenil-ciclohexan și cu parafine normale superioare.

Căldura reacțiilor de formare a aducților tioureei este mult mai mică decît în cazul aducților ureei (tabela 18).

Tabela 18

Compoziția și căldura de formare a unor aducți ai tioureei

Hidrocarbură	moli tiouree / moli hidrocarbură	greutate tiouree / greutate hidrocarbură	ΔH kcal/mol
2, 2-dimetil-butan	2,6	2,3	4
2, 2, 3-trimetil-butan	3,1	2,3	3,7
2, 2, 4-trimetil-pentan (izooctan)	3,9	2,6	3,4
Ciclopentan	2,4	2,6	2,2
Ciclohexan	3,1	2,8	3,6

Se observă că raporturile molare tiouree-hidrocarbură sînt, în general, mai mici decît în cazul aducților ureei. Pe de altă parte, moleculele cu grad de ramificare mai mare se combină cu un număr mai mic de molecule de tiouree decît moleculele cu un grad de ramificare mai mic și, bineînțeles, cu același număr de atomi de carbon.

În aceeași categorie a combinațiilor de incluziune cu goluri în rețeaua cristalină de tip canal, ca în cazul ureei și tioureei, se mai cunosc o serie de exemple

care nu au încă aplicații industriale : combinațiile acizilor colici, combinațiile de incluziune în goluri moleculare ale ciclodextrinelor etc.

Se cunosc, de asemenea, unii zeoliți naturali sau sintetici (chabazită, gmelinită etc.) ale căror rețele cristaline conțin goluri de forma canalelor. După lucrări recente, aceștia sînt din ce în ce mai mult utilizați industrial, ca și zeoliții cu goluri în rețeaua cristalină de tip straturi, care vor fi discutați mai departe.

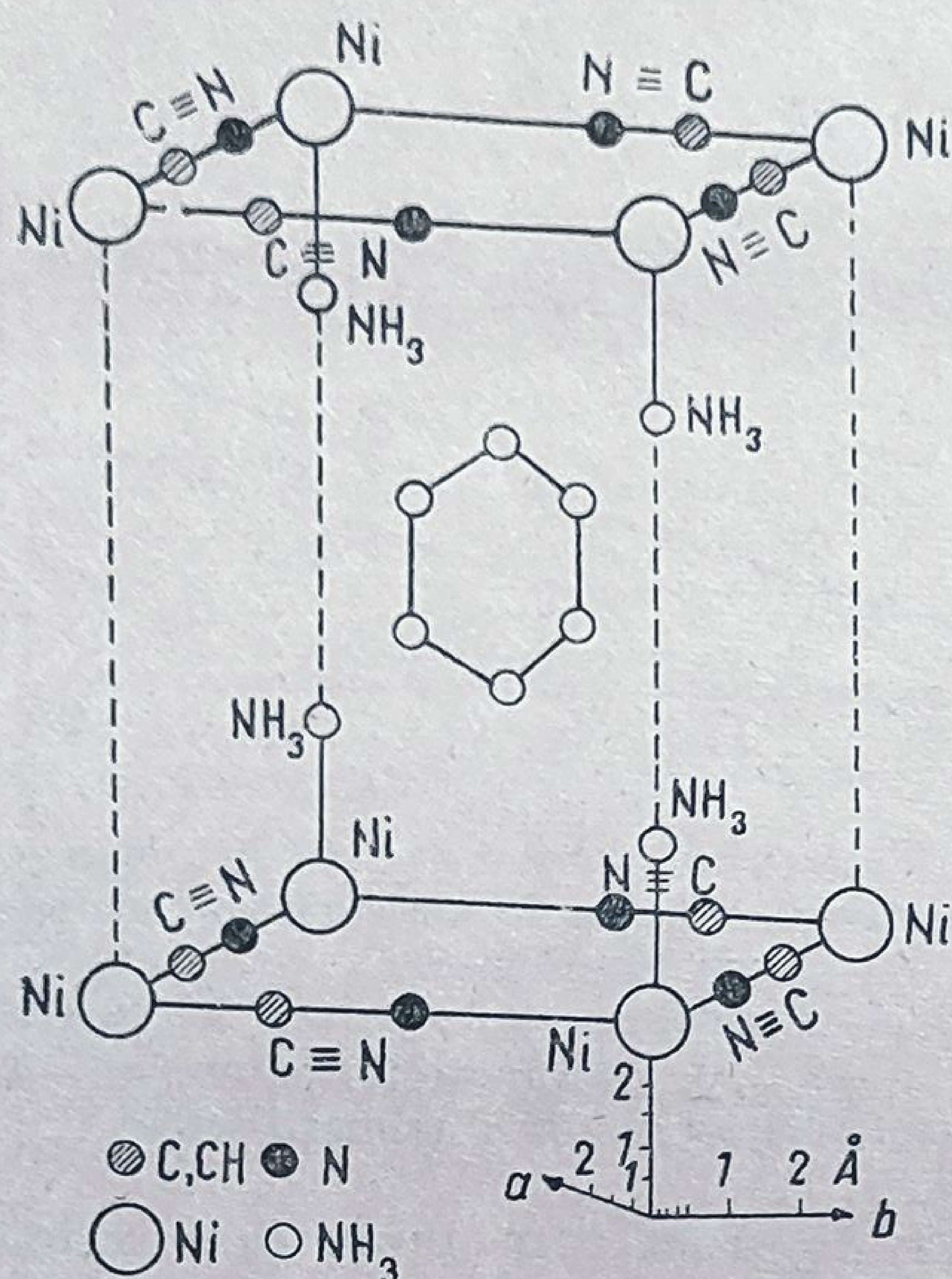


Fig. 29. Celula cristalină elementară a clatratului, $Ni\,(CN)_2NH_3 \cdot C_6H_6$.

Clatrați. Combinațiile de incluziune cu goluri în rețeaua cristalină de forma unor celule închise (cu simetrie aproximativ sferică), a căror structură a devenit parțial cunoscută în ultimii 10 ani, constituie un domeniu de cercetare teoretică și tehnologică extrem de bogat.

Și în această categorie se găsesc compuși cu structuri extrem de diverse (difenoli, anhidride ale acizilor fenolici aromatici, cianaminați de nichel, tiocianaminați de nichel sau ai altor metale, apă etc.), încă fără aplicații industriale.

În cazul clatraților, numărul de „contacte Van der Waals" este maxim și energia rețelei minimă.

Un tip reprezentativ de clatrat, preparat de mult timp, dar caracterizat structural recent [1], este $Ni(CN)_2NH_3C_6H_6$ (benzen-cianaminatul de nichel), a cărui structură stabilită cu ajutorul spectrelor X este dată în figura 29.

În golul acestei rețele cristaline se poate include benzen (tiofen, furan, pirol) dar nu se poate include toluen.

Utilizarea acestui tip de clatrat pentru separarea benzenului este greu de aplicat industrial, datorită faptului că obținerea lui este posibilă numai simultan cu formarea rețelei cristaline a componentei suport aminocianura de nichel. Aceasta implică manipularea unor volume mari de soluții apoase care ar trebui puse în contact cu fracțiunile de benzină conținînd benzenul, ceea ce constituie, din punct de vedere tehnologic, un inconvenient important. În ultimii ani, s-a constatat [2] că în cazul clatratului $Ni(CN)_2CH_3NH_2C_6H_6$ includerea benzenului se poate face prin difuzie în golurile rețelei cristaline preparate în *prealabil*, deci din punct de vedere tehnologic (al circulației materialelor) în mod analog unui procedeu de adsorbție în strat fix sau fluidizat.

---

[1] C. Halpern, Izvest. Akad. Nauk. SSSR (1937), p. 485; H. Powel, Endeavour, vol. 9 (1950), p. 154.
[2] V. Vântu, D. Săndulescu, *loc. cit.*

Recent s-au publicat date [1] asupra unor instalații industriale de separare a *p*-xilenului din amestecul cu ceilalți xileni izomeri cu ajutorul clatraților [2] de tipul Ni (4-metil-piridină)$_4$ (SCN)$_2$ *p*-xilen, care nu permit însă o separare „exclusivă" ca în cazul aminocianurii de nichel și benzenului. Procedeul acesta permite, prin aplicarea mai multor trepte succesive de cristalizare extractivă, obținerea de *p*-xilen de puritatea cerută în fabricația de acid tereftalic (98%) și concentrate de *m*-xilen.

Schema tehnologică a unei astfel de instalații, în care se remarcă unele soluții noi în tehnologia cristalizărilor extractive, va fi dată mai departe, în cadrul aplicațiilor industriale ale procedeelor de cristalizare extractivă.

Celelalte combinații de incluziune cu goluri ale rețelei cristaline de tip celulă, deși au făcut obiectul a numeroase studii deosebit de interesante, nu au făcut încă obiectul unor aplicații industriale și nu vor fi discutate în ediția actuală a acestui curs.

Combinații de incluziune cu goluri ale rețelei cristaline de tip straturi. În această categorie se grupează zeoliții de tipul montmorilonitului, grafitul, combinații ale hidroxidului de zinc („anhidro-acizi") etc.

Extinderea largă și rapidă a utilizării [3] zeoliților naturali și sintetici a fost înlesnită în foarte mare măsură de studiile structurale roentgenografice ale numeroșilor silicați cu structuri macromoleculare tridimensionale mai mult sau mai puțin compacte. Studiile cu raze X ale structurii silicaților au arătat că grupele de atomi SiO_4 — cu structură tetraedrică — se pot uni între ele prin atomii de oxigen — situați în colțurile tetraedrului — astfel încît să rezulte ioni macromoleculari sau macromolecule cu cele mai diverse structuri : bidimensional (tetraedru cu trei colțuri comune), tridimensionali (tetraedre cu patru colțuri comune) etc. Atomii de siliciu pot fi înlocuiți, pe de altă parte, în unele puncte ale rețelei cu atomi de aluminiu. Pot rezulta astfel un mare număr de structuri diferite, ca, de exemplu, ioni macromoleculari liniari (silicați fibroși), ioni macromoleculari bidimensionali (silicați stratificați), ioni macromoleculari tridimensionali (feldspați și zeoliți). Printre aceste categorii se întîlnesc silicați cu rețele cristaline, avînd goluri de tipul canalelor sau al straturilor.

În clasa zeoliților care au o structură mai „afînată", dimensiunile spațiilor goale din rețeaua cristalină sînt relativ mari (3—6 Å) și permit incluziunea nu numai a ionilor dar și a unor molecule (gaze nobile, CO_2, NH_3, O_2, N_2, hidrocarburi, alcooli etc.). Datorită dimensiunilor acestor tipuri de structuri și naturii grupelor de atomi care constituie rețeaua, incluziunea moleculelor în golurile cristaline — la zeoliți întotdeauna preexistente procesului de incluziune — este funcție în mai mare măsură de factorii caracteristici proceselor de adsorbție decît de *forma* golurilor cristaline.

---

[1] W. Schaeffer Journ. Am. Ch. Soc. (1957), 5870; Brevet S.U.A. 2849 511 august 1958 și Brevet belgian 553 481.

[2] Trebuie observat că pînă acum nu s-a dovedit, prin metode spectrografice, că aceste combinații au goluri în rețeaua cristalină de tipul celular. Clasificarea lor în această categorie se bazează pe o analogie, mai mult sau mai puțin justificată, cu cianaminații de nichel precedenți.

[3] M. Barrer, Brennstoff Chem., vol. 35 (1954), p. 325; Roy. Soc., vol. 137 (1956), p. 439; Trans. Faraday Soc. (1958), p. 1074.

Cunoașterea în același timp a dimensiunii acestor goluri permite însă utilizarea zeoliților respectivi la separarea moleculelor după mărime. Se fabrică astăzi „site moleculare“ zeolitice cu dimensiunile secțiunilor transversale ale golurilor între 4 și 11 Å. Astfel, zeoliții conținînd sodiu separă moleculele cu $\phi < 4$ Å și cei cu calciu separă moleculele cu $\phi < 5$Å.

Separarea componenților cu ajutorul zeoliților se face întotdeauna în sistem dinamic (în strat fix sau fluidizat); diferențele de viteză de difuzie printr-un strat de sorbent se pot datori fie diferențelor dintre mărimea diametrului secțiunii transversale a moleculelor componenților din amestec, fie diferențelor de potențial de sorbție.

În relația :

$$D = D_0 \cdot e^{-E/RT},$$

în care D reprezintă coeficientul de difuzie (coeficient de proporționalitate în relația dintre cantitatea de gaz m care trece printr-o secțiune de 1 cm² pe secundă atunci cînd diferența de concentrație Δc la distanța de 1 cm este egală cu unitatea), astfel că

$$m = D \cdot S \cdot t \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x},$$

unde S este suprafața, t — timpul, c — concentrația, x — distanța;

D_0 — constantă independentă de temperatură cu aceleași dimensiuni ca D;

E (energia de activare) este o funcție relativ simplă de diametrul moleculelor care difuzează și o funcție complexă de raza și sarcina cationilor (Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+) interstițiali caracteristici zeolitului întrebuințat.

Faptul acesta diferențiază fenomenul de incluziune în cazul zeoliților de fenomenul de incluziune în cazul aducților și clatraților, unde nu s-au putut stabili relații între natura ionilor sau grupelor de atomi din rețea și energia de activare a procesului de incluziune și unde, așa cum am văzut în multe cazuri, incluziunea are loc simultan cu formarea edificiului cristalin.

Diferențele de viteză de sorbție se măresc la temperaturi joase.

Efectul de separare la scară moleculară este determinat de distribuția statistică a golurilor cristaline cu un anume diametru, așa cum se vede din graficul din figura 30.

Dacă diametrul golurilor este mic și raportul suprafață/volum mare, efectele caracteristice adsorbției propriu-zise devin importante.

Dacă valoarea drumului liber mijlociu al moleculelor unei componente gazoase este mare în raport cu diametrul golurilor, diferențele dintre vitezele de difuzie ale componenților sînt invers proporționale cu rădăcina pătrată a greutăților moleculare.

La zeoliții utilizați industrial, numai maximum 45% din golurile rețelei participă efectiv la incluziune. Suprafața „internă“ a acestor zeoliți variază între 7 și 800 m²/g, iar cea „externă“ — între 1 și 3 m²/g. Golurile rețelelor cristaline reprezintă circa 0,28 cm³/g. Dimensiunile golurilor sînt la unele tipuri : 11,4 Å pe 4,2 Å.

Principalii zeoliți studiați din acest punct de vedere sînt: chabazita$(Ca \cdot Na_2)Al_2 \cdot Si_4O_{12} \cdot 12H_2O)$; analcita: $(Na_2Ca)\ Al_2 \cdot Si_4O_2 \cdot 6H_2O$; fayasit: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 267\ SiO_2 \cdot nH_2O$ (sintetic); montmorilonitul: $Al_2O_3 \cdot 4 \cdot SiO_2 \cdot$ $\cdot H_2O + nH_2O$.

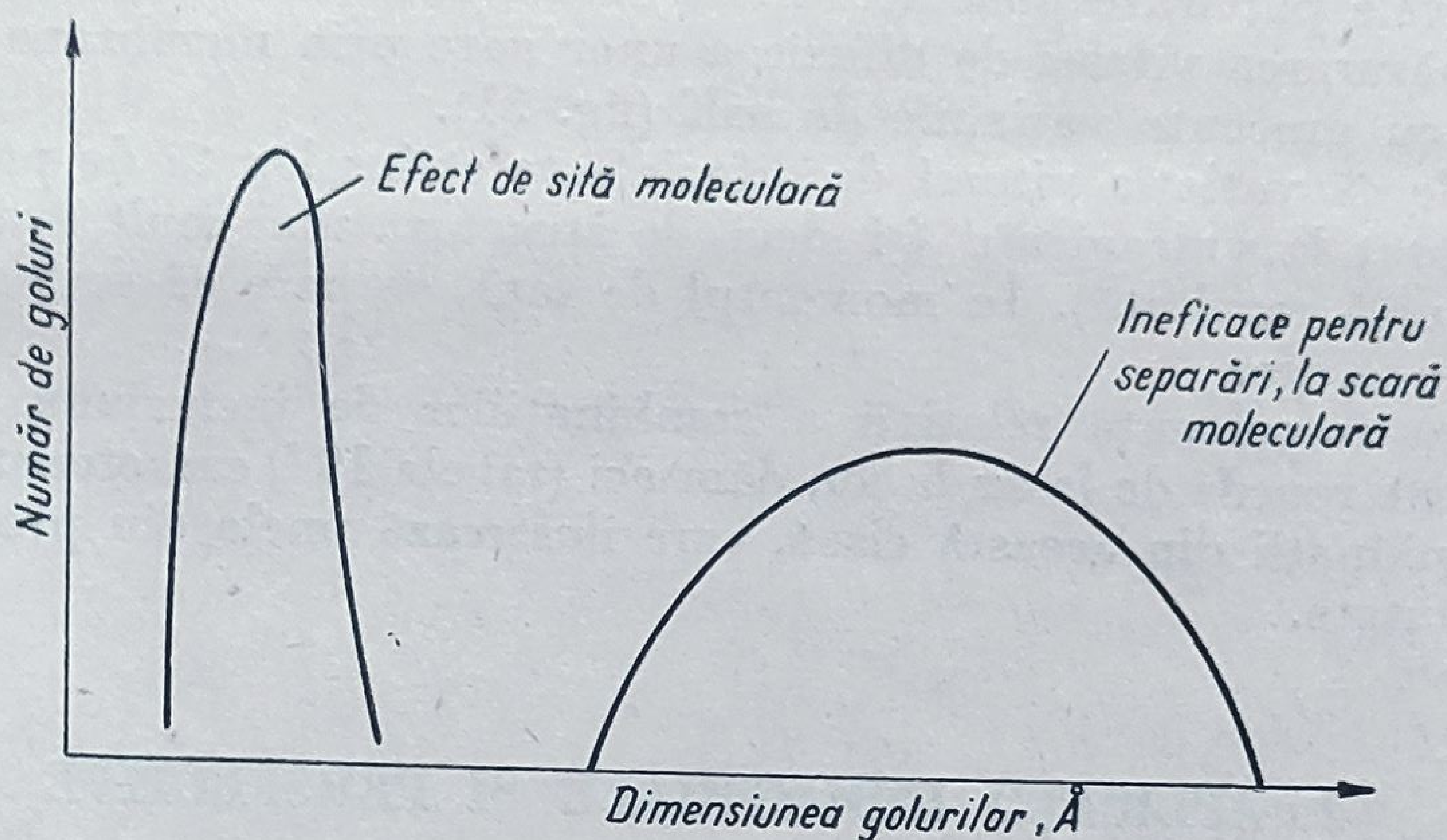


Fig. 30. Distribuția medie statistică a golurilor rețelei cristaline cu un anumit diametru în cazul unor zeoliți.

În cazul chabazitei de exemplu vitezele de difuzie sînt relativ mari și potențialul de sorbție mic, astfel încît sorbția depinde mai mult de forma și mărimea secțiunii transversale a moleculelor decît de volumul lor.

Se poate astfel separa pe chabazită un amestec de etan și propan în componenți, datorită faptului că etanul are viteze de difuzie mai mari.

Un exemplu concludent este de asemenea faptul că izobutanul cu volum molar 96 cm³ și diametrul secțiunii transversale de 5,58 Å nu este inclus de chabazită, pe cînd n-heptanul cu volum molar mult mai mare (145 cm³), dar cu diametrul secțiunii transversale numai de 4,84 Å, este inclus.

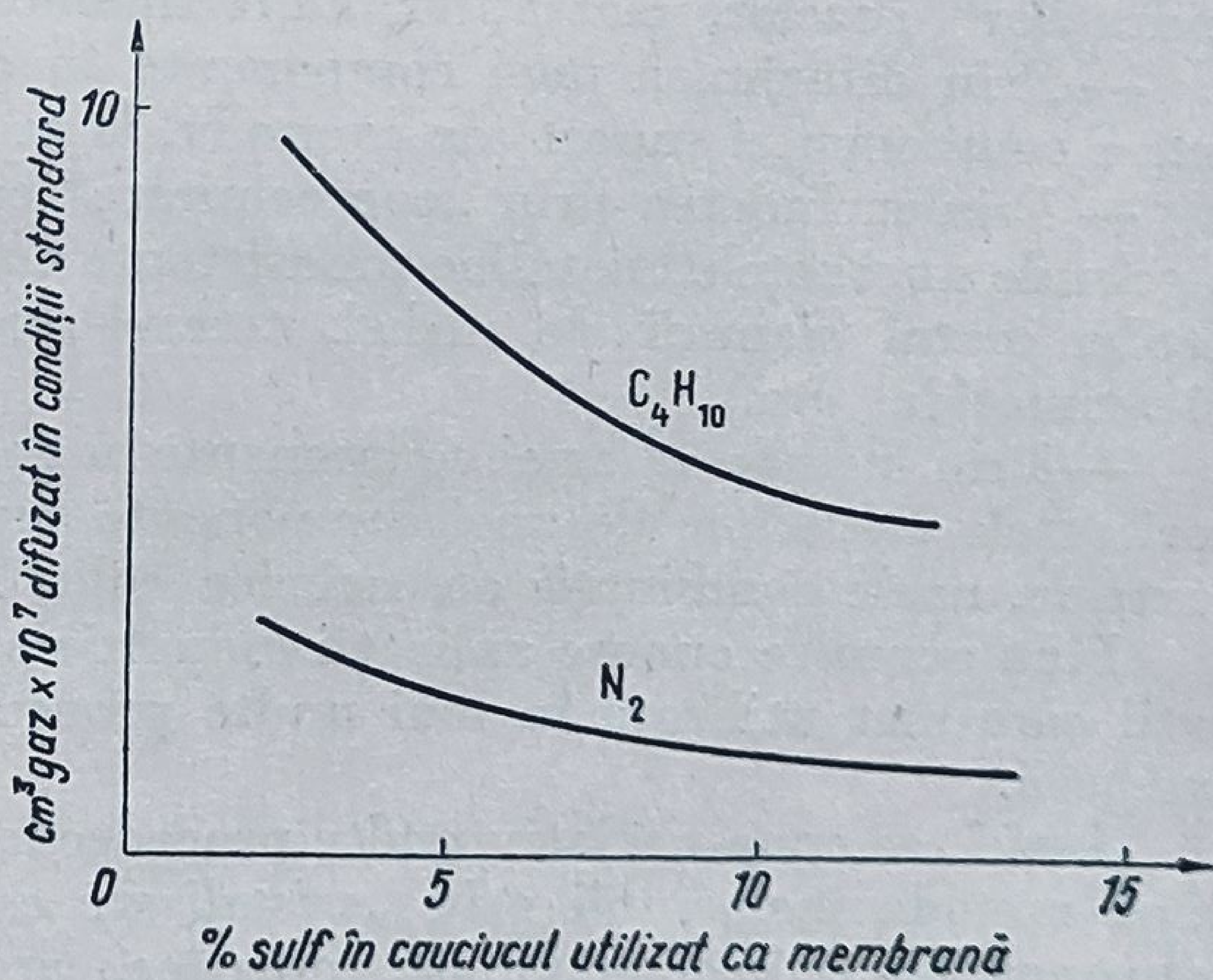


Fig. 31. Variația cantității de gaz difuzat printr-o membrană de cauciuc vulcanizat, funcție de conținutul în sulf.

De remarcat că în cazul zeoliților, capacitatea de incluziune scade dacă greutatea moleculară a componenței ce urmează a fi inclusă crește peste o anumită limită, pe cînd, în cazul silicagelului, capacitatea de adsorbție crește continuu cu greutatea moleculară, în aceeași serie omologă.

Principalii zeoliți studiați din acest punct de vedere sînt: chabazita $(Ca \cdot Na_2)Al_2 \cdot Si_4O_{12} \cdot 12H_2O$); analcita: $(Na_2Ca)\ Al_2 \cdot Si_4O_2 \cdot 6H_2O$; fayasit: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 267\ SiO_2 \cdot nH_2O$ (sintetic); montmorilonitul: $Al_2O_3 \cdot 4 \cdot SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$.

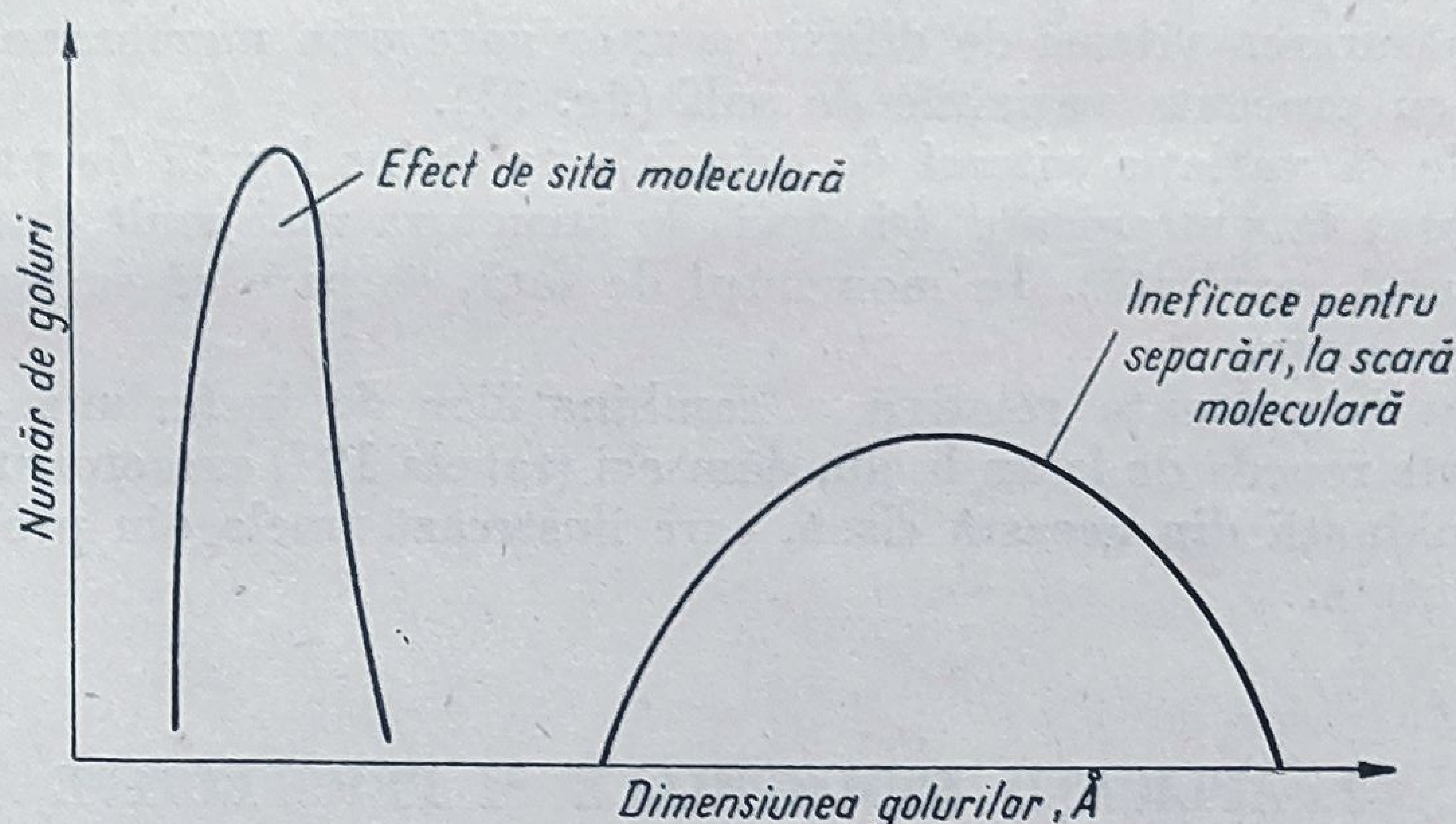


Fig. 30. Distribuția medie statistică a golurilor rețelei cristaline cu un anumit diametru în cazul unor zeoliți.

În cazul chabazitei de exemplu vitezele de difuzie sînt relativ mari și potențialul de sorbție mic, astfel încît sorbția depinde mai mult de forma și mărimea secțiunii transversale a moleculelor decît de volumul lor.

Se poate astfel separa pe chabazită un amestec de etan și propan în componenți, datorită faptului că etanul are viteze de difuzie mai mari.

Un exemplu concludent este de asemenea faptul că izobutanul cu volum molar 96 cm³ și diametrul secțiunii transversale de 5,58 Å nu este inclus de chabazită, pe cînd *n*-heptanul cu volum molar mult mai mare (145 cm³), dar cu diametrul secțiunii transversale numai de 4,84 Å, este inclus.

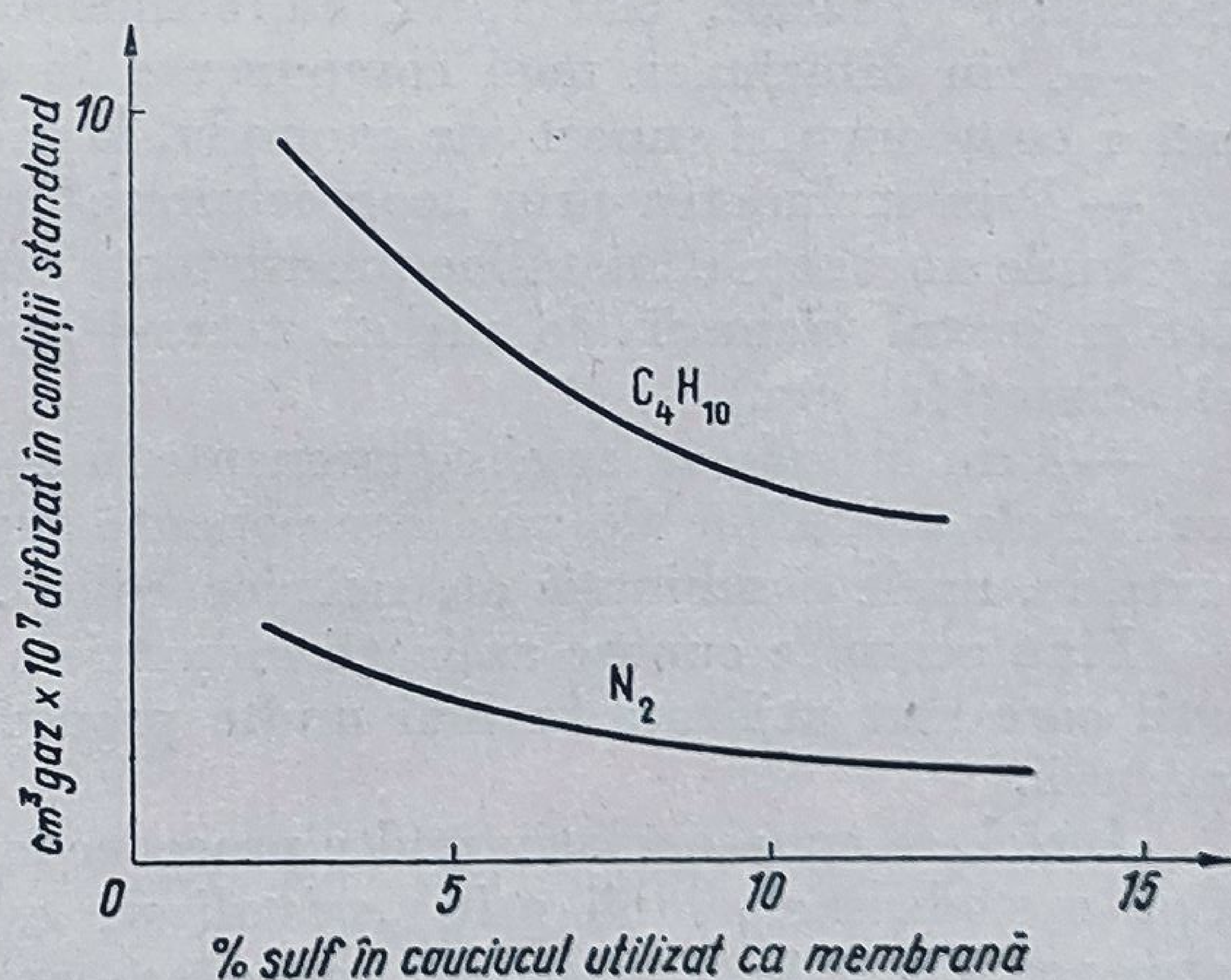


Fig. 31. Variația cantității de gaz difuzat printr-o membrană de cauciuc vulcanizat, funcție de conținutul în sulf.

De remarcat că în cazul zeoliților, capacitatea de incluziune scade dacă greutatea moleculară a componenței ce urmează a fi inclusă crește peste o anumită limită, pe cînd, în cazul silicagelului, capacitatea de adsorbție crește continuu cu greutatea moleculară, în aceeași serie omologă.

Mai trebuie menționat că studiul sistematic ale structurii zeoliților utilizați ca site moleculare a deschis perspectiva utilizării în același scop a unor macromolecule organice tridimensionale[1].

La acest tip de combinații sintetice dimensiunile golurilor nu sînt uniforme. Din datele publicate pînă acum sînt interesante de menționat acelea obținute la măsurarea vitezei de difuzie a unor gaze prin membrane de cauciuc vulcanizat cu procente variabile de sulf (fig. 31).

Se vede că variația vitezei de difuzie este strîns legată de procentele de sulf încorporat la vulcanizare (și deci de structura mai mult sau mai puțin tridimensională rezultată). În momentul de față, se pare că se lucrează mult în direcții analoge.

Întrucît importanța relativă a combinațiilor de incluziune se schimbă mult și foarte repede de la an la an, dăm aci (tabela 19[2]) caracteristicile principalelor combinații din această clasă, care ilustrează unele din problemele generale discutate.

2. APLICAȚII INDUSTRIALE ȘI PERSPECTIVE

Din punct de vedere preparativ se pot deosebi următoarele posibilități de formare a combinațiilor de incluziune:

— Prin înglobarea componentei incluse în golurile rețelei cristaline a componentei suport *o dată* cu formarea acesteia („coprecipitare“) (de exemplu, în cazul combinațiilor ureei, tioureei și ale unora din aminocianurile de nichel, „hidraților“ gazelor, clatraților hidrochinonei).

— Prin difuziunea unei componente în golurile rețelei cristaline *preexistente* a componentei suport (de exemplu, la zeoliți).

— Prin includerea prin „coprecipitare“ sau prin difuzia unei componente în golurile unei rețele cristaline preexistente cu *deformarea* acesteia (de exemplu, metilaminatul cianurii de nichel, tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, tri-*o*-timotida etc.).

— Prin includerea unei componente în golurile *moleculare* și *nu* în golurile unei rețele cristaline ale unei componente suport *dizolvate* (de exemplu, ciclodextrine, unele combinații ale acizilor colici).

Pînă acum se cunosc aplicații industriale pentru un număr mic de combinații care sînt utilizate în mai multe procedee ce fac parte din primele trei categorii.

Astfel, se cunosc relativ multe procedee în care se utilizează uree și tiouree, după metoda incluziunii prin „*cristalizare extractivă*“ („coprecipitare“), și, de asemenea, din ce în ce mai multe procedee, care utilizează zeoliți și tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, după metoda incluziunii prin *difuzie* într-o rețea cristalină preexistentă.

Ambele categorii de procedee au drept caracteristică tehnologică comună faptul că lucrează în sisteme dinamice semicontinue sau continue eterogene.

---

[1] I. Ismailov, Dokladu Akad. Nauk. SSSR (1955), p. 102.
[2] V. Vântu, D. Săndulescu, *loc. cit.*

Mai trebuie menționat că studiul sistematic ale structurii zeoliților utilizați ca site moleculare a deschis perspectiva utilizării în același scop a unor macromolecule organice tridimensionale[1].

La acest tip de combinații sintetice dimensiunile golurilor nu sînt uniforme. Din datele publicate pînă acum sînt interesante de menționat acelea obținute la măsurarea vitezei de difuzie a unor gaze prin membrane de cauciuc vulcanizat cu procente variabile de sulf (fig. 31).

Se vede că variația vitezei de difuzie este strîns legată de procentele de sulf încorporat la vulcanizare (și deci de structura mai mult sau mai puțin tridimensională rezultată). În momentul de față, se pare că se lucrează mult în direcții analoge.

Întrucît importanța relativă a combinațiilor de incluziune se schimbă mult și foarte repede de la an la an, dăm aci (tabela 19[2]) caracteristicile principalelor combinații din această clasă, care ilustrează unele din problemele generale discutate.

2. APLICAȚII INDUSTRIALE ȘI PERSPECTIVE

Din punct de vedere preparativ se pot deosebi următoarele posibilități de formare a combinațiilor de incluziune :

— Prin înglobarea componentei incluse în golurile rețelei cristaline a componentei suport *o dată* cu formarea acesteia („coprecipitare“) (de exemplu, în cazul combinațiilor ureei, tioureei și ale unora din aminocianurile de nichel, „hidraților“ gazelor, clatraților hidrochinonei).

— Prin difuziunea unei componente în golurile rețelei cristaline *preexistente* a componentei suport (de exemplu, la zeoliți).

— Prin includerea prin „coprecipitare“ sau prin difuzia unei componente în golurile unei rețele cristaline preexistente cu *deformarea* acesteia (de exemplu, metilaminatul cianurii de nichel, tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, tri-*o*-timotida etc.).

— Prin includerea unei componente în golurile *moleculare* și *nu* în golurile unei rețele cristaline ale unei componente suport *dizolvate* (de exemplu, ciclodextrine, unele combinații ale acizilor colici).

Pînă acum se cunosc aplicații industriale pentru un număr mic de combinații care sînt utilizate în mai multe procedee ce fac parte din primele trei categorii.

Astfel, se cunosc relativ multe procedee în care se utilizează uree și tiouree, după metoda incluziunii prin „*cristalizare extractivă*“ („coprecipitare“), și, de asemenea, din ce în ce mai multe procedee, care utilizează zeoliți și tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, după metoda incluziunii prin *difuzie* într-o rețea cristalină preexistentă.

Ambele categorii de procedee au drept caracteristică tehnologică comună faptul că lucrează în sisteme dinamice semicontinue sau continue eterogene.

---

[1] I. Ismailov, Dokladu Akad. Nauk. SSSR (1955), p. 102.
[2] V. Vântu, D. Săndulescu, *loc. cit.*

Mai trebuie menţionat că studiul sistematic ale structurii zeoliţilor utilizaţi ca site moleculare a deschis perspectiva utilizării în acelaşi scop a unor macromolecule organice tridimensionale[1].

La acest tip de combinaţii sintetice dimensiunile golurilor nu sînt uniforme. Din datele publicate pînă acum sînt interesante de menţionat acelea obţinute la măsurarea vitezei de difuzie a unor gaze prin membrane de cauciuc vulcanizat cu procente variabile de sulf (fig. 31).

Se vede că variaţia vitezei de difuzie este strîns legată de procentele de sulf încorporat la vulcanizare (şi deci de structura mai mult sau mai puţin tridimensională rezultată). În momentul de faţă, se pare că se lucrează mult în direcţii analoge.

Întrucît importanţa relativă a combinaţiilor de incluziune se schimbă mult şi foarte repede de la an la an, dăm aci (tabela 19[2]) caracteristicile principalelor combinaţii din această clasă, care ilustrează unele din problemele generale discutate.

2. APLICAŢII INDUSTRIALE ŞI PERSPECTIVE

Din punct de vedere preparativ se pot deosebi următoarele posibilităţi de formare a combinaţiilor de incluziune :

— Prin înglobarea componentei incluse în golurile reţelei cristaline a componentei suport *o dată* cu formarea acesteia („coprecipitare") (de exemplu, în cazul combinaţiilor ureei, tioureei şi ale unora din aminocianurile de nichel, „hidraţilor" gazelor, clatraţilor hidrochinonei).

— Prin difuziunea unei componente în golurile reţelei cristaline *preexistente* a componentei suport (de exemplu, la zeoliţi).

— Prin includerea prin „coprecipitare" sau prin difuzia unei componente în golurile unei reţele cristaline preexistente cu *deformarea* acesteia (de exemplu, metilaminatul cianurii de nichel, tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, tri-*o*-timotida etc.).

— Prin includerea unei componente în golurile *moleculare* şi *nu* în golurile unei reţele cristaline ale unei componente suport *dizolvate* (de exemplu, ciclodextrine, unele combinaţii ale acizilor colici).

Pînă acum se cunosc aplicaţii industriale pentru un număr mic de combinaţii care sînt utilizate în mai multe procedee ce fac parte din primele trei categorii.

Astfel, se cunosc relativ multe procedee în care se utilizează uree şi tiouree, după metoda incluziunii prin *„cristalizare extractivă"* („coprecipitare"), şi, de asemenea, din ce în ce mai multe procedee, care utilizează zeoliţi şi tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, după metoda incluziunii prin *difuzie* într-o reţea cristalină preexistentă.

Ambele categorii de procedee au drept caracteristică tehnologică comună faptul că lucrează în sisteme dinamice semicontinue sau continue eterogene.

---

[1] I. Ismailov, Dokladu Akad. Nauk. SSSR (1955), p. 102.
[2] V. Vântu, D. Săndulescu, *loc. cit.*

Mai trebuie menționat că studiul sistematic ale structurii zeoliților utilizați ca site moleculare a deschis perspectiva utilizării în același scop a unor macromolecule organice tridimensionale[1].

La acest tip de combinații sintetice dimensiunile golurilor nu sînt uniforme. Din datele publicate pînă acum sînt interesante de menționat acelea obținute la măsurarea vitezei de difuzie a unor gaze prin membrane de cauciuc vulcanizat cu procente variabile de sulf (fig. 31).

Se vede că variația vitezei de difuzie este strîns legată de procentele de sulf încorporat la vulcanizare (și deci de structura mai mult sau mai puțin tridimensională rezultată). În momentul de față, se pare că se lucrează mult în direcții analoge.

Întrucît importanța relativă a combinațiilor de incluziune se schimbă mult și foarte repede de la an la an, dăm aci (tabela 19[2]) caracteristicile principalelor combinații din această clasă, care ilustrează unele din problemele generale discutate.

2. APLICAȚII INDUSTRIALE ȘI PERSPECTIVE

Din punct de vedere preparativ se pot deosebi următoarele posibilități de formare a combinațiilor de incluziune :

— Prin înglobarea componentei incluse în golurile rețelei cristaline a componentei suport *o dată* cu formarea acesteia („coprecipitare“) (de exemplu, în cazul combinațiilor ureei, tioureei și ale unora din aminocianurile de nichel, „hidraților“ gazelor, clatraților hidrochinonei).

— Prin difuziunea unei componente în golurile rețelei cristaline *preexistente* a componentei suport (de exemplu, la zeoliți).

— Prin includerea prin „coprecipitare“ sau prin difuzia unei componente în golurile unei rețele cristaline preexistente cu *deformarea* acesteia (de exemplu, metilaminatul cianurii de nichel, tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, tri-*o*-timotida etc.).

— Prin includerea unei componente în golurile *moleculare* și *nu* în golurile unei rețele cristaline ale unei componente suport *dizolvate* (de exemplu, ciclodextrine, unele combinații ale acizilor colici).

Pînă acum se cunosc aplicații industriale pentru un număr mic de combinații care sînt utilizate în mai multe procedee ce fac parte din primele trei categorii.

Astfel, se cunosc relativ multe procedee în care se utilizează uree și tiouree, după metoda incluziunii prin *„cristalizare extractivă“* („coprecipitare“), și, de asemenea, din ce în ce mai multe procedee, care utilizează zeoliți și tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel, după metoda incluziunii prin *difuzie* într-o rețea cristalină preexistentă.

Ambele categorii de procedee au drept caracteristică tehnologică comună faptul că lucrează în sisteme dinamice semicontinue sau continue eterogene.

---

[1] I. Ismailov, Dokladu Akad. Nauk. SSSR (1955), p. 102.
[2] V. Vântu, D. Săndulescu, *loc. cit.*

În majoritatea[1] procedeelor de cristalizare extractivă cu uree sau tiouree apare însă o etapă în care are loc schimbarea de fază a ureei (componenta suport), care trece din faza solidă în faza lichidă (dizolvată) necesară recirculării. Aceasta implică operații de separare (filtrare, centrifugare) și transport al aducților solizi. În procedeele cu zeoliți sau aminotiocianați de nichel, componentele suport nu suferă schimbări de stare și pot fi utilizate în strat fix sau recirculate în stare fluidizată sau în suspensie.

Selectivitatea separării prin cristalizare extractivă cu uree și tiouree depinde, printre altele, de prezența în aceeași moleculă a unor elemente de structură diferită (de exemplu, prezența unei catene liniare suficient de lungi în molecula unei izoparafine determină cîte o dată formarea de combinații atît cu ureea cît și cu tioureea). De asemenea, s-au văzut fenomenele de inducție a incluziunii.

Combinațiile de incluziune cu goluri de tip „canal" permit deci separarea mai mult sau mai puțin selectivă a hidrocarburilor avînd elemente de structură caracteristice unei anumite clase.

Combinațiile de incluziune cu goluri de tip celulă permit uneori separarea a doi termeni omologi (de exemplu, benzen de toluen; s-a propus, de asemenea, utilizarea combinațiilor de tipul hidraților hidrocarburilor pentru separarea acestora).

Combinațiile de incluziune cu goluri de tip straturi sînt utilizate mai ales în procesele de sorbție selectivă în sistem dinamic, în care intervine într-o măsură apreciabilă, pe lîngă caracteristicile moleculare, și viteza de trecere. Ele permit, în funcție de condițiile de lucru, separări de ambele tipuri.

Aplicabilitatea industrială a acestor procedee depinde de natura mai mult sau mai puțin accesibilă a componentei suport, de tipul procesului tehnologic discutat mai înainte și de productivitatea lui, de durata de existență la întrebuințare a edificiului cristalin al componentei suport etc.

O parte din componentele suport enumerate sînt accesibile în cantități industriale (de exemplu, ureea, tioureea, zeoliții, aminocianurile, hidrochinona).

O dezvoltare remarcabilă au procedeele de cristalizare extractivă cu uree în industria de petrol la separarea de fracțiuni de benzină cu cifră octanică ridicată din benzine de hidroformare[2] la deparafinarea petrolurilor lampante și a motorinelor[3] pentru carburanți Diesel, la scăderea punctului de congelare al uleiurilor[4], la dezuleierea parafinelor solide[5] etc., tratate la cursul de Tehnologia țițeiului.

De remarcat că în majoritatea acestor aplicații interesează componentele care nu dau aducții cu ureea (izoparafine în benzine octanice, fracții grele cu

---

[1] Se cunosc și unele procedee în care componenta inclusă în aduct este extrasă cu solvenți care nu dizolvă ureea sau tioureea.

[2] G. Brown, R. Rightmine, Oil Gas J. (1959), p. 189; Zeigenhain, The Petroleum Engineer, August 1957; A. Hoppe, Erdöl und Kohle (1958), p. 618.

[3] W. Kisielov, Roczniki Chem., vol 29 (1955), p. 888.

[4] V. Vântu, S. Zugrăvescu, Buletinul Acad. R.P.R., vol. IV, nr. 3—4 (1952) p. 116.

[5] V. Vântu, I. Irimescu, I. Dinulescu, A. Popovici, Studii și cercetări, Acad. R.P.R., tom. II, nr. 1—2 (1954), p. 61.

V. Cerchez, C. Evghenide, S. Socol, I. Voiculescu, *Parafina*, Editura tehnică (1959), p. 322.

punct de congelare scăzut). Separarea și valorificarea componentelor parafinice (de exemplu a parafinei solide) ar consuma cantități apreciabile de uree, pe cînd îndepărtarea a circa 1% parafine din uleiuri scade congelarea apreciabil și necesită manipularea unor cantități reduse de uree.

Totuși, se separă uneori[1] o fracțiune parafinoasă C_{12} — C_{18} din lampant prin cristalizare extractivă cu uree pentru fabricarea unei anumite categorii de detergenți (mersoli).

De menționat că separarea ciclohexanului prin cristalizare extractivă cu tiouree nu s-a dovedit mai economică decît separarea lui prin distilare extractivă cu anilină[2].

Aplicațiile industriale ale proceselor de separare cu ajutorul *zeoliților* devin din ce în ce mai numeroase, pe măsură ce crește numărul zeoliților sintetici cu caracteristici utilizabile într-un număr mai mare de procese de separare.

Și aici, pînă acum aplicațiile industriale de volum mare privesc industria de petrol, de exemplu, fabricarea de benzine octanice din benzine de hidroformare[3], separarea izopentanului și izohexanilor dintr-o instalație de izomerizare[4].

O serie întreagă de instalații noi privesc industria petrochimică : de exemplu, separarea olefinelor C_2 — C_4, a parafinelor C_1 — C_{14}, a alcoolilor butilici, a hidrogenului sulfurat, utilizarea zeoliților ca schimbători de ioni[5].

De observat că sitele moleculare de tip zeolitic pot include circa 7% în greutate *n*-parafine, pe cînd aducții cu uree includ circa 15—20% în greutate *n*-parafine.

Celelalte avantaje tehnologice compensează în mare măsură această deosebire, și anume : variație mică a proporției de hidrocarbură inclusă cu temperatura (de exemplu, se obțin rezultate comparabile la 30° și la 300°C și la presiuni ridicate), păstrarea activității și selectivității mult timp[6], posibilitatea de sinteză a unor zeoliți cu capacitate de separare selectivă determinată.

De remarcat că pînă acum nu s-au publicat date asupra unor instalații de separare a aromaticelor cu zeoliți.

Procedee de separare cu amino-tiocianați se aplică pe scară industrială de foarte puțin timp și se descriu instalații de separare a *p*-xilenului numai cu tetra-4-metil-piridin-tiocianat de nichel, deși în literatură se revendică formarea de clatrați ai *p*-xilenului cu un număr mare de tiocianați complecși ai altor metale (Co, Cu) și ai altor amine alifatice și aromatice.

---

[1] Chem. Week (1956), p. 82; Berg., Trans. Am. Inst. Chem. Eng., vol. 42 (1946), p. 665 și ibid. Petroleum Ref., vol. 28 (1949), p. 113.

[2] Chemical Abstracts Pp. 2748, 6308 (1947), Griswald, Andres, Van Rhy, Kirsch, Ind. Eng. Chem. (1945), p. 1846;

L. Upolika, M. Langan, B. Keyers, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., vol. 40 (1945), p. 717.

[3] G. Brown, R. Rightmine, Oil Gas J. (1959), p. 189. T. Thomas, Al VI-lea Congres de petrol. Sect. a III-a. Referat nr.-16. Frankfurt am Main (1964).

[4] J. Grieshrer, V. Rhodes, Erdöl und Kohle, nr. 9 (1960), p. 650.

[5] Ibidem.

[6] G. Brown, *loc. cit.*

Tetra-4-metil-piridin-tiocianatul de nichel se caracterizează prin faptul că include p-xilenul prin difuzie în sisteme lichid-solid, dar include simultan și proporții mai mici din ceilalți xileni izomeri, astfel încît separarea p-xilenului pur implică o succesiune de trepte de incluziune selectivă.

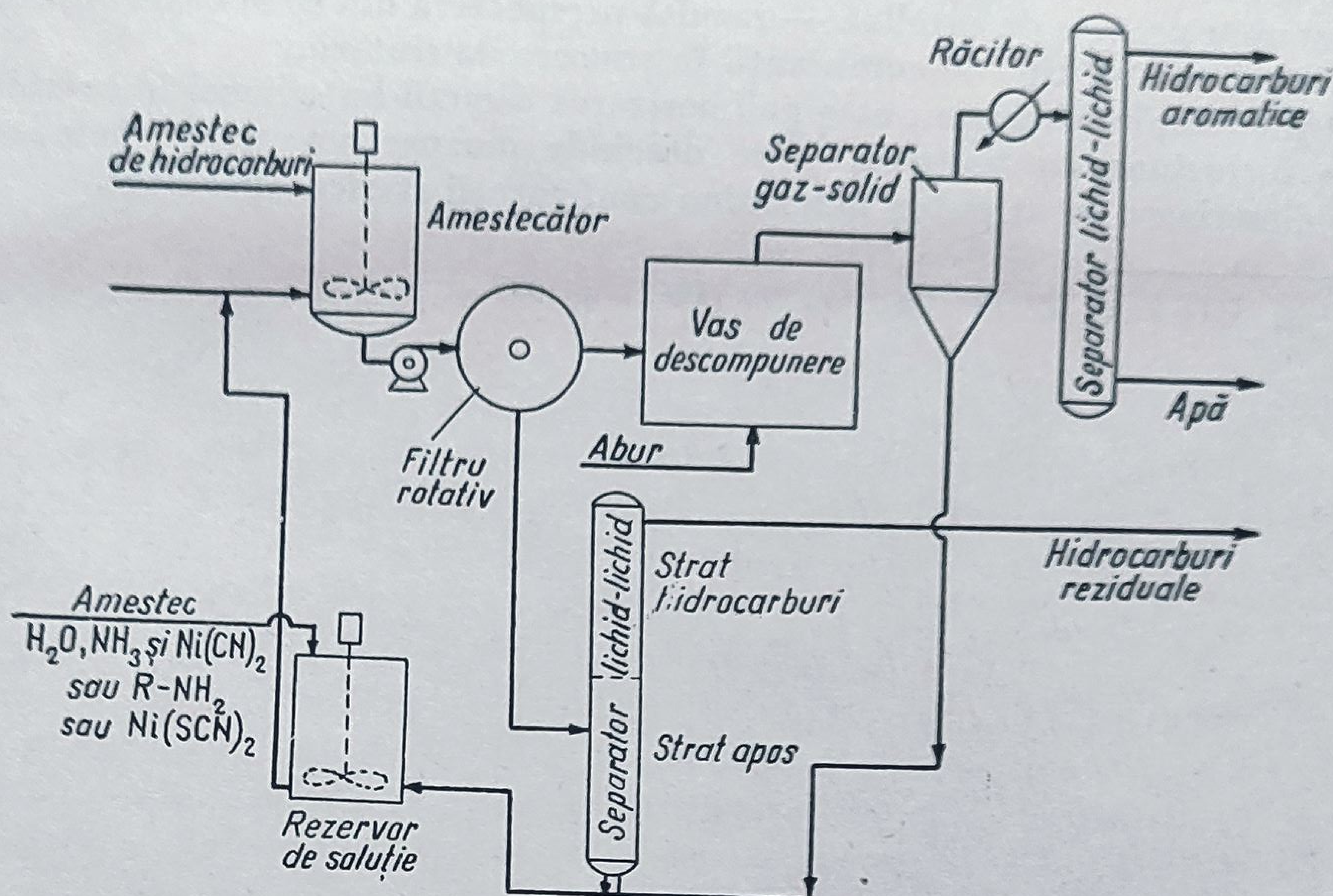


Fig. 32. Schema de principiu a unei instalații de separare a p-xilenului cu ajutorul combinațiilor de incluziune.

Dăm în figura 32 schema de principiu a unei instalații de separare a p-xilenului prin această metodă.

Perspectivele de extindere a aplicațiilor industriale ale combinațiilor de incluziune sînt foarte numeroase și extrem de diverse, întrucît cuprind procedee de separare atît din fracțiuni de țiței cît și din amestecuri rezultate în procese de sinteză.

Un cîmp din ce în ce mai larg de utilizări au zeoliții naturali și în special cei sintetici, care prezintă perspective de a putea fi fabricați în scopuri de separare bine determinate.

Utilizarea clatraților de tipul amino-cianurilor și amino-tiocianaților pare să fie condiționată pentru moment de perfecționarea operațiilor tehnologice, așa cum se poate vedea din schema precedentă a unei instalații de separare a p-xilenului.

Aspecte interesante apar și în cazul clatraților hidrochinonei, unde se obțin combinații de incluziune conținînd aproximativ 10% componente gazoase. Ținînd seamă de volumul solidului, concentrația gazului inclus ar putea exercita într-un spațiu liber de același volum o presiune de 90 at. Gazul inclus este pus

în libertate o dată cu distrugerea clatratului prin dizolvare sau prin încălzire. S-ar putea în felul acesta stoca gaze în mod economic.

Din foarte numeroasele lucrări de cercetare ce se publică în fiecare an în acest domeniu — ca de exemplu separarea de izomeri geometrici, optici, de forme tautomere, studiul proprietăților spectrale, studiul unor procese metabolice, studiul unor procese de cataliză — rezultă perspectiva din ce în ce mai apropiată a utilizării acestui tip de combinații în procese de sinteză.

Un exemplu interesant este polimerizarea dimetil-butadienei în combinația sa de incluziune cu tioureea, care deschide perspectiva unei metode noi de polimerizare ce ar putea determina configurații sterice specifice[1].

---

[1] H. Clasen, Z. El. Ch., vol. 60 (1957), p. 987.

în libertate o dată cu distrugerea clatratului prin dizolvare sau prin încălzire. S-ar putea în felul acesta stoca gaze în mod economic.

Din foarte numeroasele lucrări de cercetare ce se publică în fiecare an în acest domeniu — ca de exemplu separarea de izomeri geometrici, optici, de forme tautomere, studiul proprietăților spectrale, studiul unor procese metabolice, studiul unor procese de cataliză — rezultă perspectiva din ce în ce mai apropiată a utilizării acestui tip de combinații în procese de sinteză.

Un exemplu interesant este polimerizarea dimetil-butadienei în combinația sa de incluziune cu tioureea, care deschide perspectiva unei metode noi de polimerizare ce ar putea determina configurații sterice specifice[1].

---

[1] H. Clasen, Z. El. Ch., vol. 60 (1957), p. 987.

PARTEA A DOUA

PROCESE UNITARE

CAPITOLUL III

DESCOMPUNEREA TERMICĂ

O mare parte din procesele de descompunere termică care interesează industria petrochimică sînt comune cu cele din industria de petrol propriu-zisă.

Într-adevăr, s-a văzut că principalele surse de hidrocarburi pure și aromatice, cele mai utilizate ca materii prime în industria petrochimică, sînt produsele rezultate în procedeele termice și catalitice distructive de prelucrare a fracțiunilor de țiței (cracare termică, catalitică, reformare etc.).

Probleme teoretice și tehnologice cît se poate de asemănătoare, uneori chiar identice, apar în procedeele de descompunere termică (dehidrogenare, cracare) aplicate în scopul fabricării hidrocarburilor pure utilizate în industria petrochimică : etenă și propenă din etan, propan și hidrocarburi lichide, izobutenă din izobutan, izopren din izopentan, butadienă din *n*-butan, stiren și metil-stiren din etil-benzen și izopropil-benzen, difenil din benzen etc. În consecință, aceste fabricații sînt încadrate în cursul de Tehnologia țițeiului, cu excepția proceselor de descompunere termică a metanului.

Deși descompunerea termică a metanului nu pune probleme principiale diferite de problemele descompunerilor termice ale celorlalte hidrocarburi, totuși prezintă unele particularități care determină încadrarea acestui caz particular de descompunere termică în cursul de Tehnologie petrochimică.

Faptul că metanul nu posedă legături carbon-carbon pune probleme particulare în ceea ce privește termodinamica, mecanismul și cinetica reacțiilor ce trebuie luate în considerație, iar pe de altă parte nivelul de temperatură la care aceste reacții au viteze aplicabile industrial determină de asemenea o serie de particularități tehnologice față de procesele de descompunere studiate la Tehnologia țițeiului.

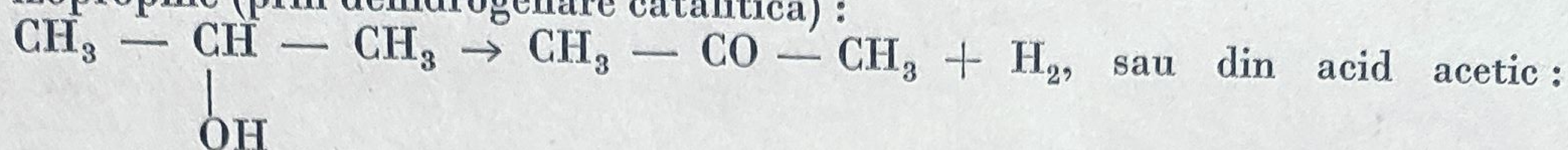
De asemenea, mai trebuie subliniat că principalele fabricații în care se aplică acest proces în cazul metanului sînt strîns legate de industria chimică : acetilena, negrul de fum, hidrogenul.

Procesele de descompunere termică[1] se aplică însă în numeroase alte fabricații chimice organice în cazul unor combinații funcționale și nu numai în cazul hidrocarburilor. Printre acestea se pot enumera : fabricarea acetonei din acetat de calciu $[(CH_3 - COO)_2Ca \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 + CaCO_3]$, din alcool

---

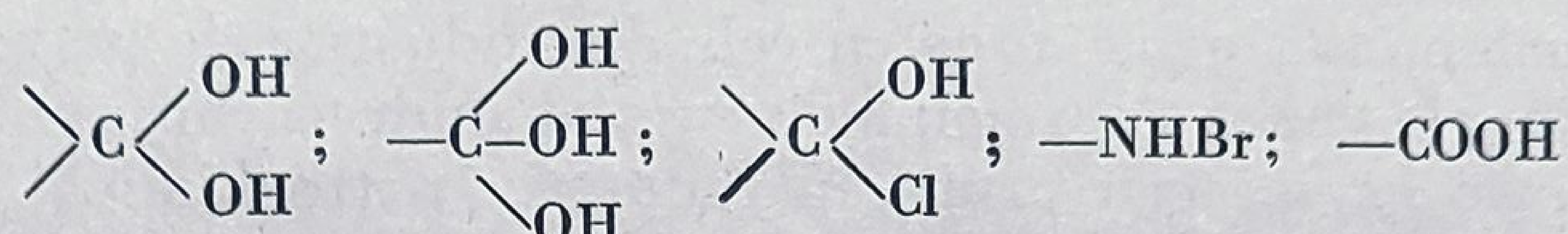
[1] Reamintim că se consideră procese de descompunere termică reacțiile în care, sub influența căldurii, are loc desfacerea unor legături chimice din molecule, formîndu-se astfel

izopropilic (prin dehidrogenare catalitică):

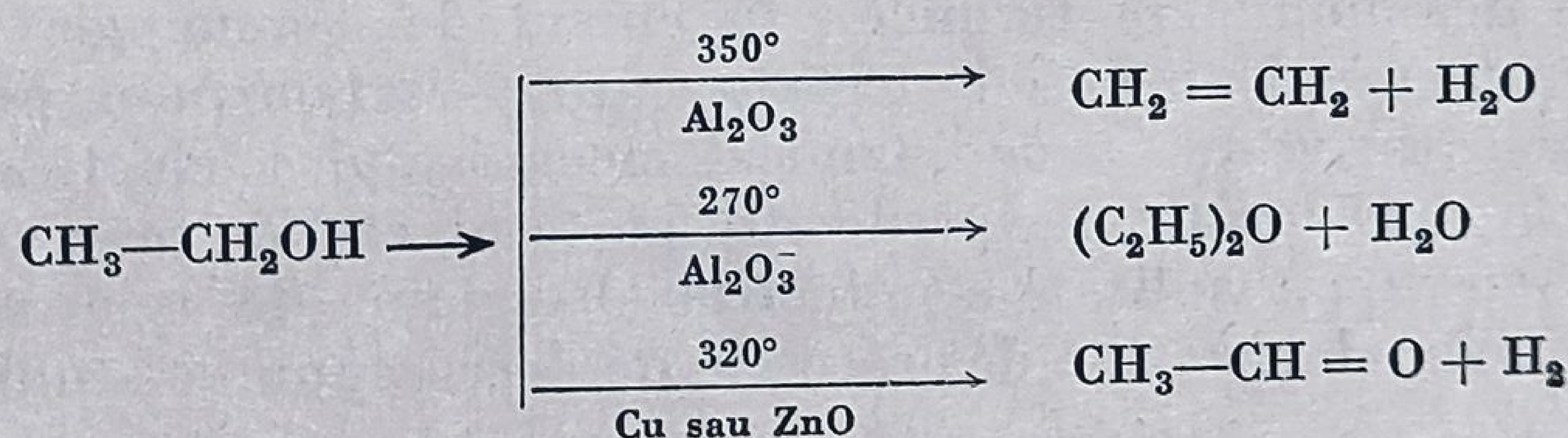


$CH_3 - CH(OH) - CH_3 \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 + H_2$, sau din acid acetic: $2CH_3 - COOH \rightarrow CH_3 - CO - CH_3 + CO_2 + H_2O$, dehidrogenarea alcoolilor în aldehide, ca de exemplu: $CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$ şi fabricarea cetenei prin reacţia de demetanare (termică) a acetonei: $CH_3 - CO - CH_3 \rightarrow CH_2 = C = O + CH_4$; se mai cunoaşte, de asemenea, formarea acidului cianhidric din melasă etc.

Dat fiind însă marea diversitate de structură a compuşilor organici şi, în consecinţă, marea diversitate de proprietăţi termodinamice şi de comportări cinetice, nu este utilă gruparea lor în clase de compuşi cu comportări termice mai mult sau mai puţin analoge. Se poate menţiona, în general, că unele grupe de atomi au stabilitate termică foarte mică; printre acestea sînt grupele:

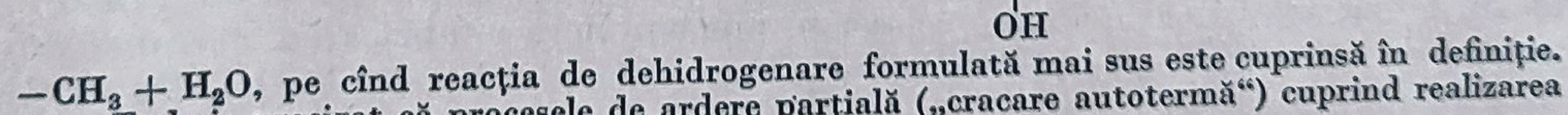


Limitele de temperatură între care variază stabilitatea termică a diferiţilor compuşi sînt foarte largi; astfel, descompunerea termică a hipocloritului de etil (după reacţia $C_2H_5OCl \rightarrow CH_3 - CH = O + HCl$) are loc cu viteze apreciabile începînd de la —15°C, pe cînd descompunerea termică a metanului începe în jurul temperaturii de 552°C cu viteze foarte mici. De cele mai multe ori însă în reacţiile de descompunere termică are loc şi o acţiune catalitică a pereţilor vasului de reacţie, rezultatele obţinute fiind funcţie şi de natura materialului din care este construit reactorul. Ca şi în cazul proceselor de descompunere termică a hidrocarburilor, viteza diferitelor reacţii posibile poate varia mult în prezenţa catalizatorilor selectivi, aşa cum se vede mai jos în cazul descompunerii alcoolului etilic:



molecule cu un număr mai mic de atomi sau radicali liberi intermediari care se grupează apoi din nou în molecule.

Este de observat că în această definiţie nu intră reacţiile la care iau parte două (sau mai multe) specii de molecule, ca, de exemplu:



$CH_3-CH(OH)-CH_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3-CO-CH_3 + H_2O$, pe cînd reacţia de dehidrogenare formulată mai sus este cuprinsă în definiţie.

Trebuie precizat că procesele de ardere parţială („cracare autotermă") cuprind realizarea practică simultană a celor două tipuri de reacţie.

Se ştie, de asemenea, că ordinul cinetic al reacţiilor nu poate fi utilizat pentru clasificări de felul acesta.

În tehnologia petrochimică procese de tipul acesta nu au aplicații industriale de volum mare și nu este utilă gruparea lor într-un proces unitar. În schimb, problemele puse de descompunerea termică a metanului au deosebită importanță și vor fi tratate mai departe. Întrucît una din cele mai importante fabricații bazate pe aceste procese este cea a acetilenei și întrucît această fabricație este funcție de economia procedeului care utilizează metan față de procedeele care utilizează hidrocarburi lichide, aceste procedee vor trebui comparate.

1. PROCESE DE DESCOMPUNERE TERMICĂ A METANULUI[1]

Principalele aplicații industriale ale proceselor de descompunere termică a metanului sînt fabricarea acetilenei și a negrului de fum.

O parte din procedeele de fabricație a acetilenei din metan și toate procedeele moderne de fabricație a negrului de fum din aceeași materie primă sînt procedee de ardere parțială în care descompunerea termică a unei părți din metan are loc datorită căldurii furnizate de arderea unei alte părți—în mod analog procedeelor de cracare „autotermă" din industria de petrol.

În trecut s-au experimentat la scară semiindustrială procedee de piroliză a metanului în scopul fabricării de hidrocarburi lichide și în scopul fabricării hidrogenului simultan cu negrul de fum, procedee care nu au dus la aplicații industriale pe scară mare.

Termodinamica și cinetica reacțiilor de descompunere termică a metanului cu formarea acetilenei și cu formare de negru de fum cuprind însă o serie de date generale ce trebuie luate în considerație în toate procedeele.

a. Acetilenă din metan și alte materii prime

Ritmul de creștere, bine cunoscut, al producției industriei chimice în general și al producției de materiale plastice îndeosebi a determinat o creștere corespunzătoare pe plan mondial a producției de acetilenă.

Alegerea procedeelor care să furnizeze această producție se face funcție de investiții, preț de cost, cheltuieli energetice, productivitatea muncii și impune luarea în considerație a numeroși factori.

---

[1] I. N. Kobozev, Docladu Akad. Nauk, SSSR, vol. 39, nr. 7 (1943);
I. Murgulescu, I. Schneider, Studii și cercetări de chimie, tom. VIII, nr. 3 (1960), p. 367; N. I. Eremin, J. Obșcei Himii, SSSR, nr. 32 (1938), p. 2543; C. Kramer, J. Happel, Chimia hidrocarburilor din petrol, Reinhold, New York, vol. 2 (1955), p. 71; H. Sachse, Chem. Ing. Technik, nr. 5 (1954), p. 26;
C. D. Nenițescu, An. Rom. Sov. Secț. mat. fizică-chimie, vol. 2 (1950), p. 75. Ibid. Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. 3, nr.10 (1952), p. 11;
Fastovski, Metanul, Goshimizdat, Moscova (1947);
M. Constantinescu, *Manualul inginerului chimist, loc. cit.*, vol. VI (1958), p. 1024.
H. Stormont, Oil and Gaz, nr. 33. (1962), p. 108.
M. Glandisch, Chimie et Industrie, vol. 88. (1962), p. 471.

Într-adevăr, în ultimii 10 ani au fost experimentate continuu noi soluţii tehnologice atît pentru vechiul procedeu care pleacă de la carbid, cît şi pentru procedee ce pleacă de la metan, hidrocarburi superioare sau fracţiuni de ţiţei.

Se caută astfel ameliorarea procedeului de fabricare a carbidului[1], care necesită, în general, consum mare de energie şi de materie primă, investiţii şi preţ de cost mare şi care, pe de altă parte, impune operaţii tehnologice dificile. Se propune astfel obţinerea căldurii necesară fabricaţiei prin arderea unei părţi din cocs cu oxigen pentru a reduce consumul de energie electrică. Se produce, în acelaşi timp, o cantitate importantă de oxid de carbon a cărei valorificare ar contribui, de asemenea, la scăderea preţului de cost. În momentul de faţă, o proporţie importantă din producţia mondială de acetilenă se obţine prin vechiul procedeu de fabricaţie a carbidului. Utilizarea carbidului ca sursă de acetilenă prezintă avantajul de a furniza acetilenă de 97—98% concentraţie, care necesită în industria chimică o operaţie de purificare simplă şi este astfel uşor transportabilă, pe cînd acetilena din metan şi alte hidrocarburi implică o operaţie dificilă de separare din amestecuri gazoase şi trebuie transportată în vase de presiune.

Dar şi alegerea procedeului de fabricaţie a acetilenei din metan sau alte hidrocarburi pune o serie întreagă de probleme, pe lîngă cele generale menţionate mai înainte : realizarea unui transfer de căldură optim, obţinerea unor concentraţii optime de acetilenă în gaze, separarea acetilenei din gazele de reacţie etc. Pentru a se putea găsi criterii de alegere va trebui să cunoaştem principalele tipuri de procedee.

1) *Termodinamica principalelor reacţii de descompunere termică a metanului.* O imagine de ansamblu a stabilităţii termodinamice a metanului şi a hidrocarburilor omologe în raport cu stabilitatea termodinamică a acetilenei se poate avea examinînd variaţia energiei libere de formarea hidrocarburilor din elemente în stare standard, raportată la un atom de carbon în funcţie de temperatură (fig. 33).

Aşa cum s-a văzut şi în exemplul din partea introductivă, în condiţii standard metanul devine termodinamic instabil (faţă de elemente) la temperaturi mai mari decît 825°K (552°C), la care $\Delta Z^\circ = 0$.

Acetilena este termodinamic instabilă (faţă de elemente) de la temperaturi joase (de exemplu 25°C) pînă la temperaturi extrem de ridicate 4 200°K (3 923°C). Este important de reţinut că energia liberă de formare a acetilenei are valori pozitive pînă la 3 923°C şi că scade cu creşterea temperaturii, pe cînd sensul variaţiei acestei mărimi cu temperatura este invers pentru toate celelalte hidrocarburi, care se deosebesc între ele prin panta dreptelor care reprezintă această variaţie.

Variaţia energiei libere standard a reacţiei de descompunere în elemente a acetilenei (stabilitatea termodinamică faţă de elemente) cu temperatura, faţă de variaţia energiilor libere standard ale celorlalte reacţii posibile la piroliza metanului (fig. 34) este unul din elementele importante ce trebuie luate în consideraţie la fabricarea acetilenei din metan.

---

[1] O expunere sistematică a procedeelor clasice de fabricaţie a carbidului se găseşte în : L. Iukelson, *Tehnologia sintezei organice de bază*, Editura tehnică (1960).

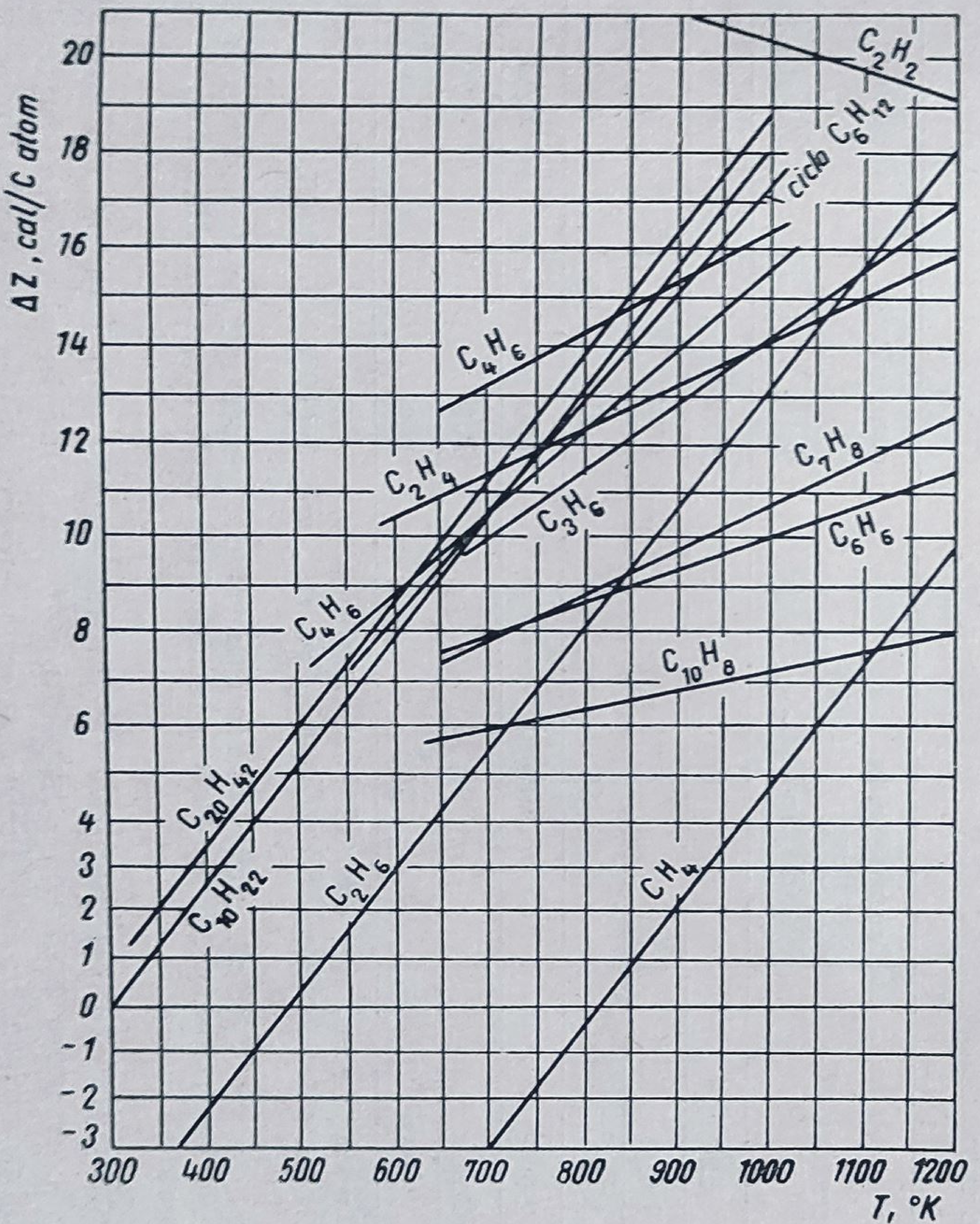


Fig. 33. Variația energiei libere de formare a hidrocarburilor din elemente în stare standard, raportată la un atom de carbon în funcție de temperatură.

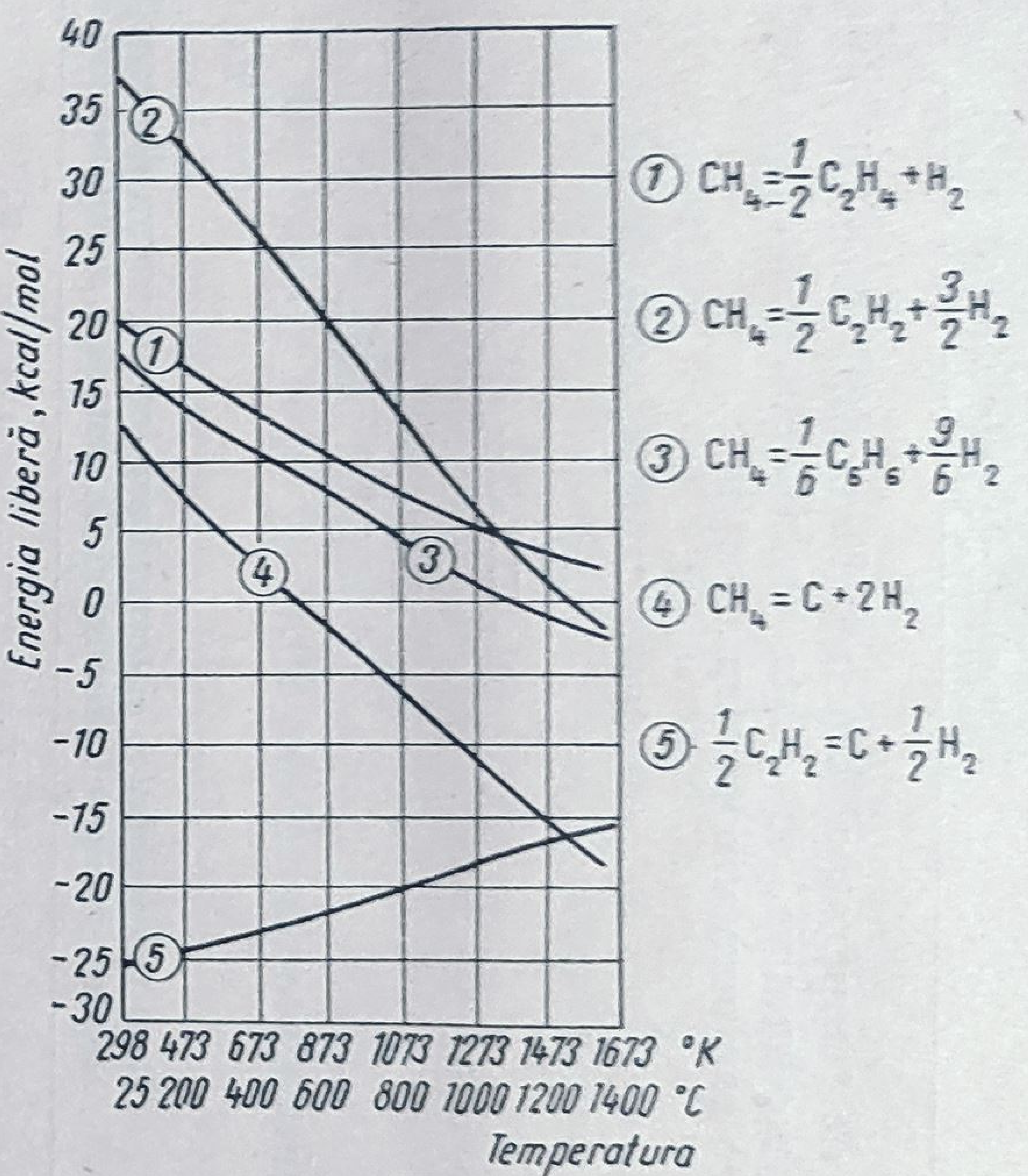


Fig. 34. Variația energiei libere cu temperatura pentru cîteva reacții de piroliză a metanului.

Zona de temperatură cea mai favorabilă formării acetilenei, din punct de vedere termodinamic, se poate stabili comparînd variațiile conversiilor de echilibru cu temperatura pentru reacțiile :



$$2CH_4 \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} C_2H_2 + 3H_2; \qquad \text{(I)}$$



$$CH_4 \overset{K_2}{\rightleftarrows} C + 2H_2; \qquad \text{(II)}$$



$$C_2H_2 \overset{K_3}{\rightleftarrows} 2C + H_2 \qquad \text{(III)}$$

Acestea sînt date în tabela 20.

Tabela 20

Date termochimice și termodinamice ale unora din reacțiile care au loc în cursul procesului de sinteză a acetilenei din metan

Reacția	$2CH_4 \overset{K_1}{\rightleftarrows} C_2H_2 + 3H_2$ [1]	$CH_4 \overset{K_2}{\rightleftarrows} C + 2H_2$ [2]	$C_2H_2 \overset{K_3}{\rightleftarrows} 2C + H_2$ [3]
ΔH_{298} kcal	91 [1]	20,4 [3]	— 54 [1]
$\Delta Z°$ cal	96290—64,7 T [2]	—21470 + 26,0 T [2]	53350 — 12,7T [3]
Temperatura în °C ptr. care $\Delta Z° = 0$	1220°	552°	3923°
Temperatura °C	conversie la echilibru % CH_4 în C_2H_2 [4]	concentrație la echilibru %H_2 [4]	concentrație la echilibru %C_2H_2 [4]
500	0	43,20	0
1 000	4,84	97,41	0
1 500	66,0	100	0,02
2 000	99,90	100	0,08
3 000	99,99	100	5,20
500	100	100	57,50

[1] F. Goldstein, *loc. cit.* (1958), p. 261.
[2] A. Francis, Science of Petroleum, *loc. cit.*, vol. 3 (1938), p. 2088.
[3] Fiat 1079, p. 9.
[4] Fastowski, *loc cit.*, Micile diferențe în valorile concentrațiilor de echilibru în reacția de disociere a metanului din partea introductivă se datorește valorilor diferite ale lui ΔH luate în calcul.

Se disting trei zone principale de temperatură : sub 1 000°C, în care poate avea loc o conversie aproape completă a metanului în elemente, între 1 200 și 2 000°C, în care poate avea loc o conversie apreciabilă a metanului în acetilenă, și peste 2 000°C, în care conversia în acetilenă este teoretic foarte mare.

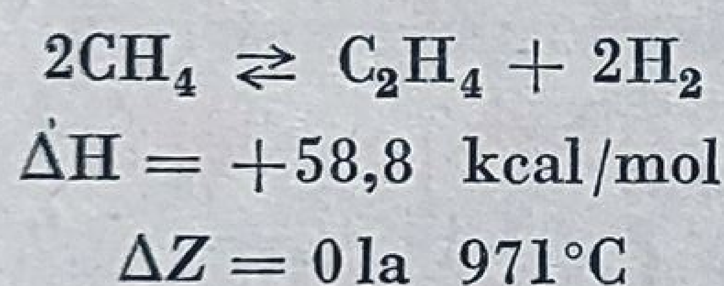
Variația concentrațiilor teoretice de echilibru ale metanului, acetilenei și hidrogenului cu temperatura între 1 000 și 1 600°C sînt reprezentate în diagrama din figura 35.

În aceeaşi diagramă sînt reprezentate concentraţiile de acetilenă (apreciabil mai mici), obţinute experimental (raportul $\frac{K_{exp.}}{K_{ech.\ termod.}}$ variază după diferite condiţii de lucru şi diferiţi autori, pe un interval extrem de larg). Concentraţiile maxime de acetilenă, obţinute experimental din metan, par să atingă 17%, pe cînd concentraţia maximă corespunzătoare conversiei de echilibru termodinamic poate atinge 25%.

În majoritatea procedeelor industriale care utilizează metan, concentraţia maximă de acetilenă obţinută variază între 7 şi 12%.

Scăderea presiunii favorizează formarea acetilenei — datorită creşterii numărului de moli — dar variaţii mari de presiune determină variaţii relativ mici (în jurul a 3%) ale conversiei în acetilenă, astfel încît avantajele tehnologice ale unei productivităţi mari la presiuni ridicate pot fi mai mari decît avantajele unei conversii cu 3% mai mari la presiuni scăzute dar cu productivitate mai mică.

Atît din determinările experimentale cît şi din calculul conversiilor de echilibru termodinamic posibile, rezultă că în cursul descompunerii termice a metanului se formează şi etenă, după reacţia :



$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_4 + 2H_2$$
$$\Delta H = +58{,}8\ \text{kcal/mol}$$
$$\Delta Z = 0\ \text{la}\ 971°C$$

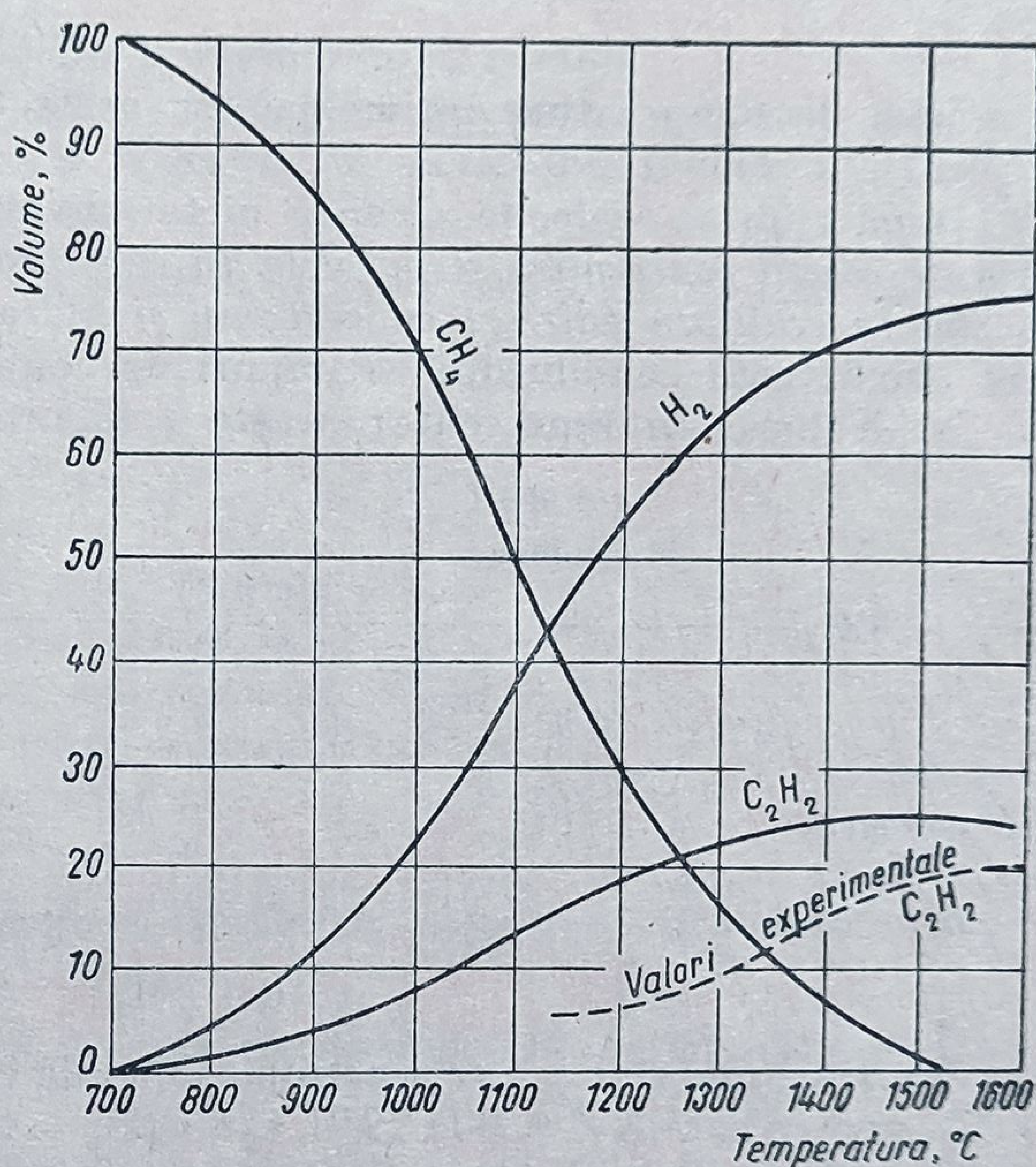


Fig. 35. Variaţia concentraţiilor teoretice de echilibru ale metanului, acetilenei şi hidrogenului la temperaturi între 700 şi 1 600°C şi a concentraţiei C_2H_2 determinată experimental.

Admiţînd că la timpuri de reacţie foarte scurte, formarea carbonului este neglijabilă, s-au calculat[1] compoziţiile teoretice la diverse temperaturi, *ţinînd seama de ambele reacţii* posibile de formare a etenei şi a acetilenei :

	1 300°K % *vol.*	1 400°K % *vol.*	1 500°K % *vol.*
H_2	34,4	49,4	61,5
CH_4	51,8	32,3	16,9
C_2H_4	7	5,3	3,4
C_2H_2	6,8	1,3	18,2

[1] Y. Mayor, L'industrie chimique et le phosphate, 506,273 (1959).

Se vede că fabricarea etenei din *metan* nu pare economică, datorită faptului că metanul este termodinamic mai stabil decît etena pînă la circa 1427°C, dar nu este mai stabil decît acetilena decît pînă la o temperatură de maximum 1 250°C. Pe de altă parte, etanul se poate converti apreciabil în etenă de la 977°C în sus ($\Delta Z^\circ = 0$) și în acetilenă de la 1 000°C în sus, deci etena formată intermediar din metan trece în acetilenă[1].

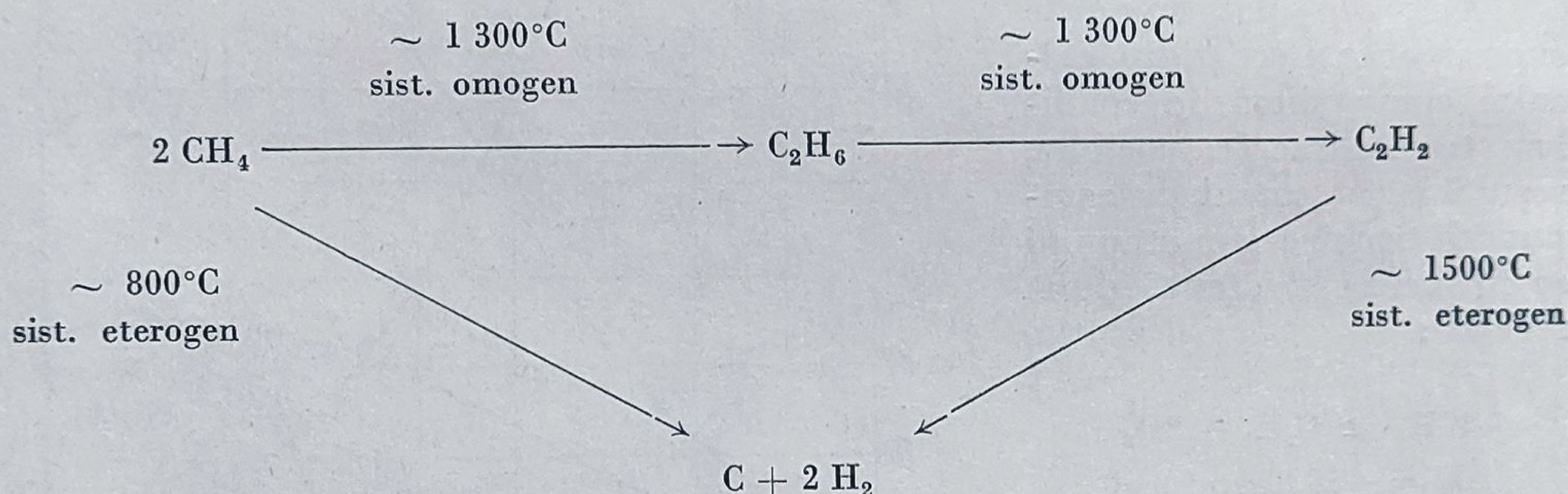
La piroliza metanului se obțin și hidrocarburi lichide cu un conținut ridicat în aromatice (benzen, toluen etc.)[2]. Unii autori[3] au calculat variația de energie liberă pentru o reacție aleasă arbitrar ca reprezentativă, pentru reacțiile de formare a hidrocarburilor aromatice, și anume :



Zona de temperaturi optime pentru acest tip de reacții pare deci să fie în jurul a 1 000—1 100°C.

După cum se vede, la piroliza metanului trebuie luate în considerație o serie de *reacții consecutive și paralele, în care produșii obținuți în etapa inițială nu sînt în echilibru (direct) cu carbonul și hidrogenul finali* și trebuie separați prin „înghețarea echilibrului" (timpuri de contact foarte scurte).

N. Kobozev a reprezentat aceste posibilități prin următoarea schemă :



Evident, mai sînt și alte reacții posibile (de exemplu, $C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C + H_2$, pentru care $\Delta Z^\circ = 0$ la 79°C, sau $C_2H_6 \rightarrow 2\,C + 3\,H_2$, pentru care $\Delta Z^\circ = 0$ la 221°C), dar cele de mai sus sînt suficient de reprezentative pentru a da o imagine de ansamblu a procesului de obținere a acetilenei.

2) *Cinetica reacțiilor de piroliză a metanului.* Aceasta a făcut obiectul a numeroase cercetări[4] încă de mult timp. O mare parte din rezultatele indicate în literatură se deosebesc apreciabil între ele datorită metodelor experimentale diferite întrebuințate (determinări în sistem static sau dinamic, manometrice

---

[1] L. Kramer, J. Happel, *loc. cit.* Datele acestea rezultă din examinarea diagramei ΔZ°/nr. at. de carbon = $\varphi(T^\circ)$ precedentă.

[2] A. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), p. 895; F. Fischer, Brennstoff Chimie, vol. 9 (1928), p. 309; K. Fröhlich, P. Wieze, Ind. Eng. Chem., vol. 27 (1937), p. 1055.

[3] M. Constantinescu, *Manualul inginerului chimist*, vol. VI (1958), p. 1024.

[4] A. Frost, Him. Teoret., nr. 2 (1935), p. 98;
N. Eremin, *loc. cit.*; I. Murgulescu, I. Schneider, Studii și cercetări de chimie, tom. VIII, nr. 3 (1960), p. 367;
L. Kramer, J. Happel, *loc. cit.*

sau analitice de diverse tipuri etc.), sau condițiilor diferite de lucru : natura diferită a materialului din care era construit reactorul (cuarț, porțelan, ferocrom etc.), raportul suprafață/volum al lui etc.

Examinarea datelor cinetice publicate trebuie să țină seama de toate aceste caracteristici și de faptul dacă s-a urmărit determinarea vitezei globale de transformare a metanului în produși de reacție (de diverse tipuri) sau determinarea vitezei de transformare a metanului în acetilenă.

Determinările experimentale — în sistem static sau dinamic — ale vitezei globale de transformare a metanului în produși de reacție permit utilizarea relațiilor cinetice caracteristice reacțiilor de ordinul I pentru calculul constantei de viteză k a reacției :

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c, \text{ sau integrată: } \ln \frac{c_1}{c_2} = k(t_2 - t_1),$$

în care c_1 este concentrația inițială a metanului, în moli/l;
c_2 — concentrația finală a metanului (în sistem dinamic, concentrația la intrare și la ieșire), în moli/l;
$t_2 — t_1$ — timpul de contact.

În sistem dinamic, timpul de contact utilizat în relația de mai sus este dat de expresia :

$$t_{\substack{\text{contact}\\ \text{(secunde)}}} = \frac{V_R}{\left(\frac{V_0 + V_1}{2}\right)\left(\frac{T_R}{T_A}\right)\left(\frac{\pi_A}{\pi_R}\right)},$$

în care V_R este volumul efectiv al reactorului;
V_0 și V_1 — debitul (vol./s) la intrare și la ieșire;
π_A — presiunea la care s-au măsurat V_0 și V_1;
T_A — temperatura la care s-au măsurat V_0 și V_1;
T_R — temperatura în reactor;
π_R — presiunea în reactor.

Rezultatele experimentale obținute în sistem static[1] au permis stabilirea[2] relației :

$\log k = 11{,}230 - \frac{15\,700}{T}$, iar rezultatele obținute în sistem dinamic[3] au permis stabilirea relației :

$$\log k = 11{,}864 - \frac{17\,352}{T}.$$

Valorile lui k pentru diverse temperaturi, calculate prin ambele relații, sînt comparabile și pot reprezenta viteza globală a descompunerii metanului pe un interval relativ larg de temperaturi (900—1 600°C) și de conversii.

Valorile energiilor de activare, pentru această reacție indicată în literatură la temperaturi între 800 și 1 200°C, în sistem static sau dinamic, variază între 73 300 și 87 250 cal/mol.

---

[1] S. Kassel, H. Storch, J. Am. Chem Soc., vol. 59 (1937), p. 1240.
[2] L. Kramer, J. Happel, *loc. cit.*
[3] *Ibidem.*

În cursul acestor studii, s-a constatat că hidrogenul joacă un rol de inhibitor al reacţiilor de descompunere a metanului. De asemenea, se poate pune în evidenţă o perioadă de inducţie, a cărei durată creşte pe măsură ce scade raportul suprafaţă/volum al reactorului (reactoare cu volum liber mare şi cu material de umplutură de volum mic). Faptul acesta pare să se datorească, mai degrabă, relaţiilor dintre viteza transferului caloric şi raportul suprafaţă/volum, decît relaţiilor dintre acesta din urmă şi cinetica reacţiilor de suprafaţă.

Din aceste date[1] rezultă, cu mare probabilitate, că în reacţiile în descompunere termică a metanului se formează, pe de-o parte, produşi intermediari (C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6) cu existenţă cinetică scurtă, şi, pe de altă parte, carbon şi hidrogen. Formarea carbonului şi hidrogenului s-ar datori, în cea mai mare parte, reacţiilor consecutive (descompunerea produşilor intermediari) şi mai puţin reacţiei paralele de descompunere a metanului în elemente.

Acest lucru a fost scos, recent, în evidenţă de I. Murgulescu şi I. Schneider[2] prin determinarea experimentală (utilizînd o metodă analitică şi nu manometrică, cum se utilizează în lucrările precedente) a cantităţii de metan convertit în produşi de reacţie, la diverse temperaturi, atît în sistem static cît şi în sistem dinamic. Faptul acesta apare evident urmărind reprezentarea grafică a variaţiei concentraţiilor în etan, etenă, acetilenă şi hidrogen, cu timpul de contact, pentru diverse temperaturi (fig. 36 şi 37).

Din aceste determinări reiese foarte clar în evidenţă că o importanţă majoră pentru fabricarea acetilenei are corelaţia optimă între *timpul de contact* şi temperatură.

Se cunosc puţine date asupra cineticii reacţiei de formare a hidrocarburilor lichide din metan (în majoritate aromatice). După unele indicaţii calitative[3], se obţin conversii în aromatice în jurul a 13%.

În ceea ce priveşte cinetica reacţiei de formare a acetilenei, numărul datelor din literatură este cu mult mai mic.

Printre puţinele relaţii cinetice propuse se poate cita o relaţie (în care se admite tot o cinetică de ordinul I) între viteza de conversie a metanului în etenă + acetilenă, de tipul următor[4]:

$$P_{CH_4} \text{ convertit în } (C_2H_4 + C_2H_2) = \frac{P_0\,CH_4}{k \cdot t}(1 - e^{-kt}),$$

în care P_{CH_4} este presiunea parţială medie a metanului în cursul reacţiei;
P_0CH_4 — presiunea iniţială a metanului;
t — timpul de contact, în s;
k — constanta de viteză de reacţie, în s^{-1}.

Unele din valorile calculate prin această relaţie sînt apropiate de cele găsite experimental, pe cînd altele sînt apreciabil diferite (de cele mai multe ori, mult mai mari).

O imagine de ansamblu a distribuţiei produşilor de piroliză ai metanului, în funcţie de temperatură şi timp de contact, este dată în graficul din figura 38.

---

[1] A. Gordon, J. Am. Chem. Soc., vol. 70 (1948), p. 395; E. Germain, C. Vaniscotte, Bull. Soc. chim. France (1957), p. 692, ibid. 7(1958), p. 964.
[2] I. Murgulescu, I. Schneider, Studii şi cercetări de chimie, tom. VIII, nr. 3 (1960), p. 367.
[3] H. Fischer, Brennstoff Chem., vol. 9 (1928), p. 304.
[4] L. Kramer şi J. Happel, *loc. cit.*

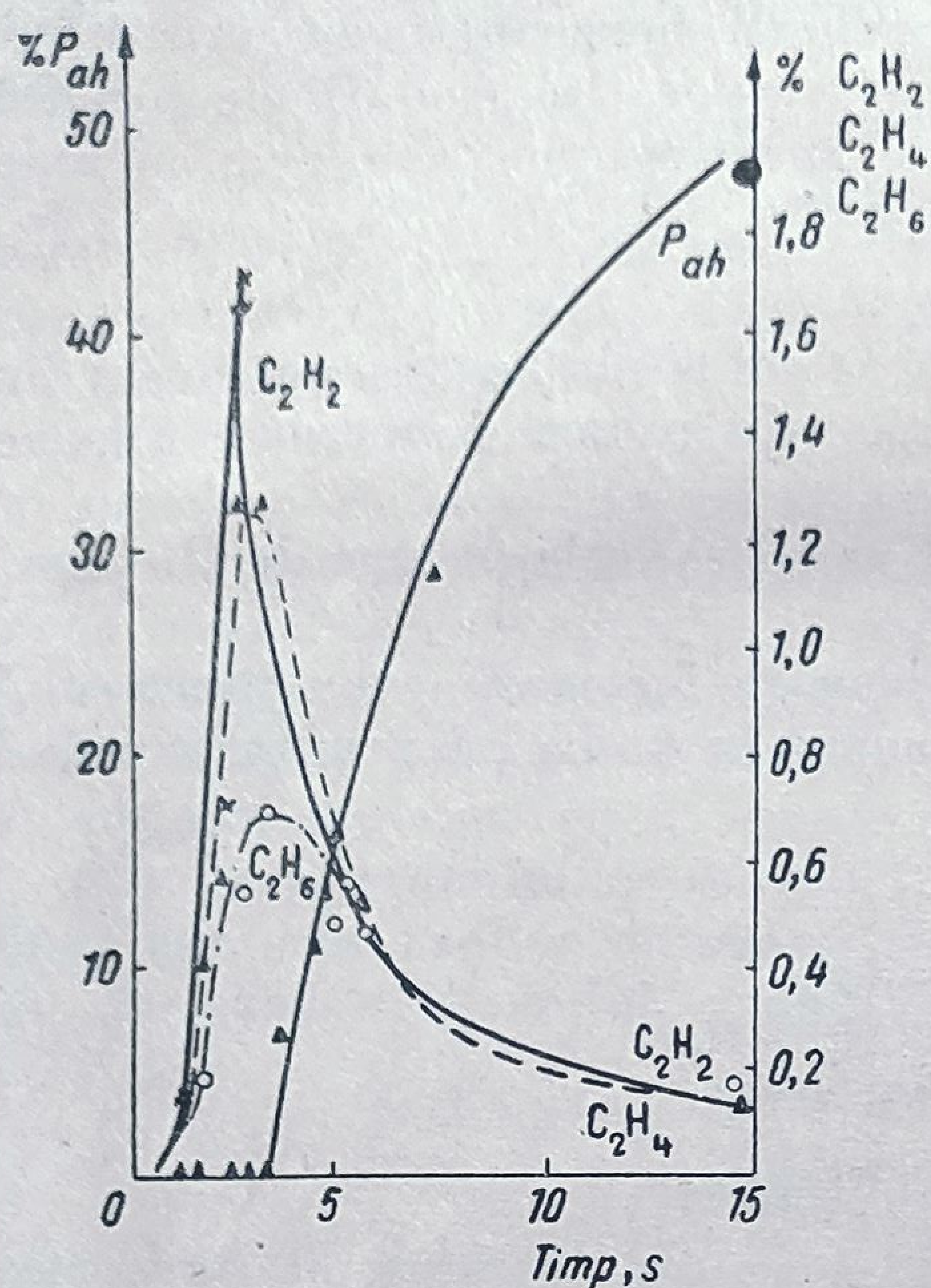


Fig. 36. Variația concentrației în C_2H_6, C_2H_2, C_2H_4 și H_2 în produsele de reacție la piroliza metanului la 1 343°C cu timpul de contact, după I. Murgulescu și I. Schneider.

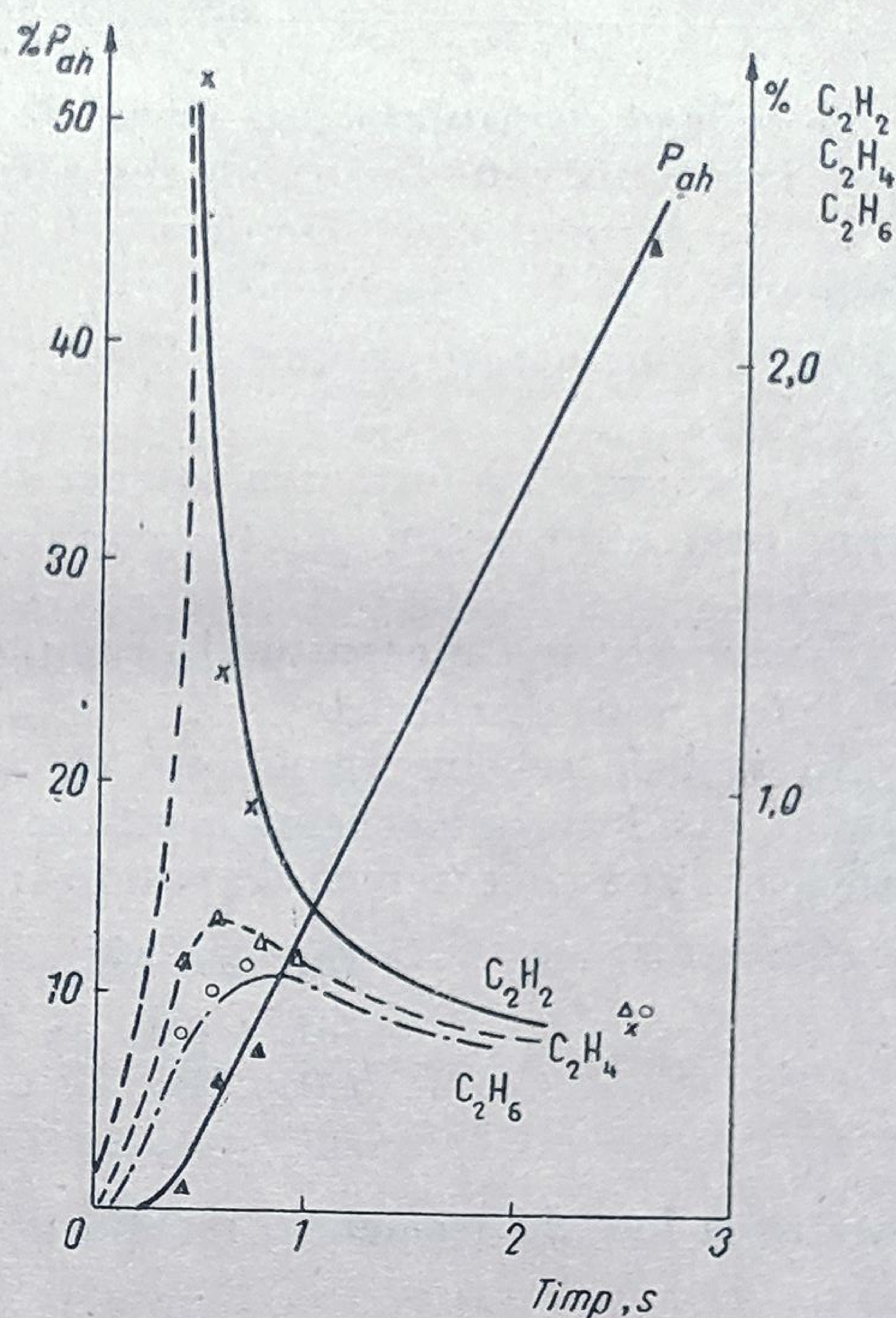


Fig. 37. Variația concentrației în C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 și H_2 în produsele de reacție cu timpul de contact la 1 418°C, după I. Murgulescu și I. Schneider.

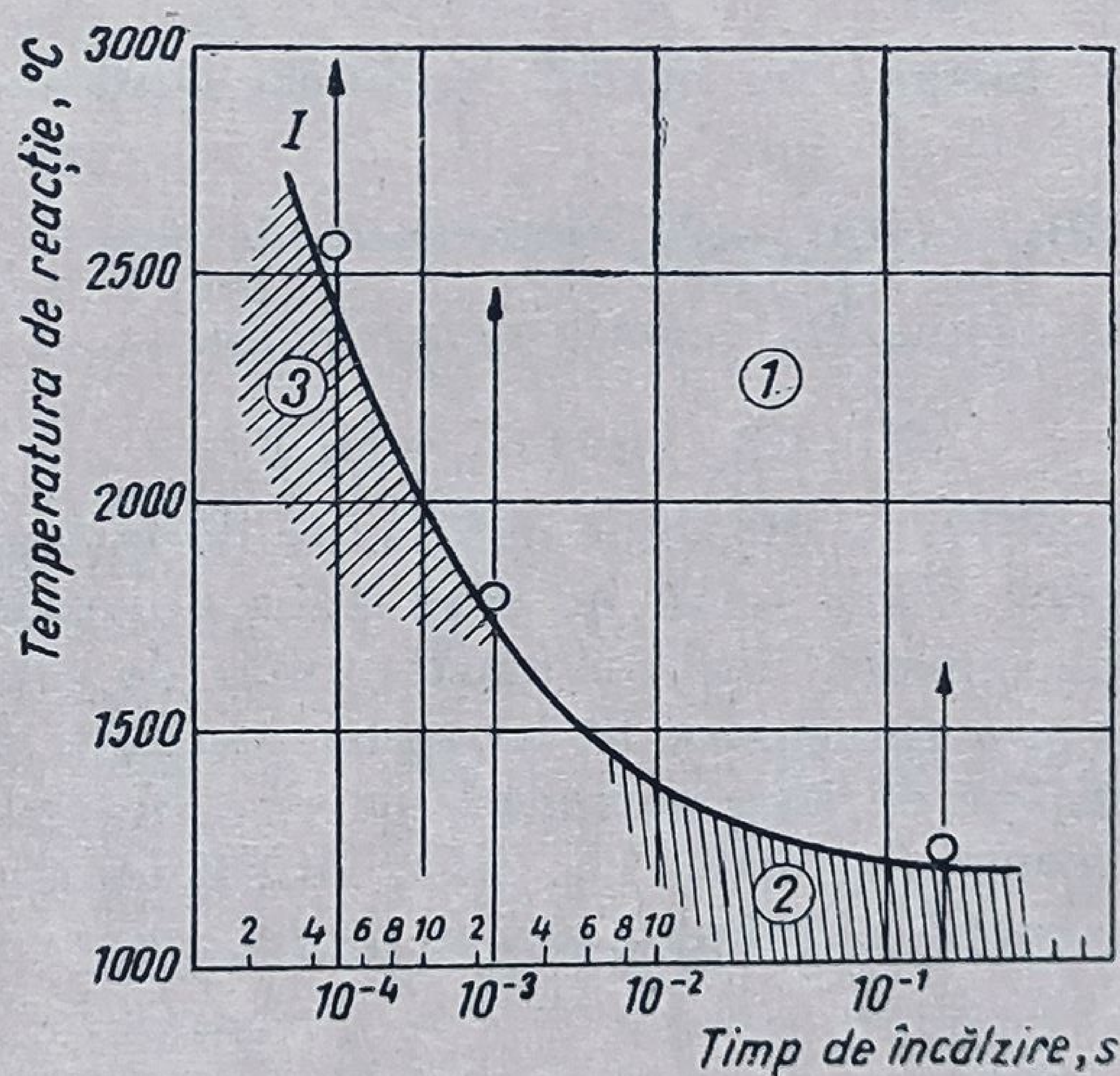


Fig. 38. Variația distribuției produșilor de descompunere termică a metanului cu timpul de încălzire la diferite temperaturi. Domenii: *1* — negru de fum; *2* — benzen; *3* — acetilenă.

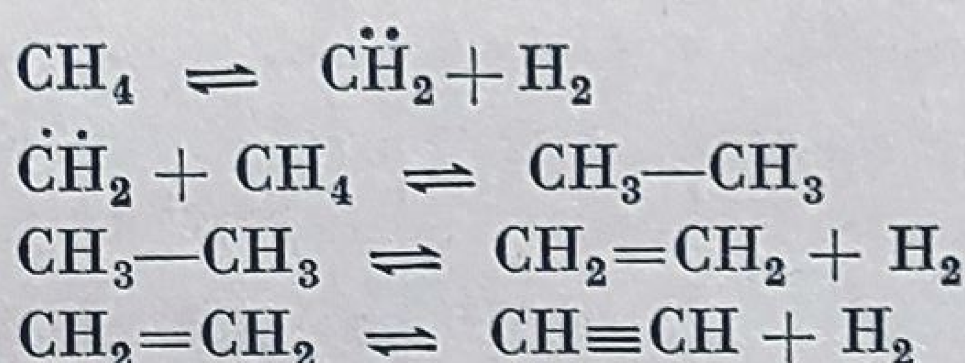
Se vede că pentru anumite grupe de valori temperatură — timp de contact, se pot determina zone favorabile formării acetilenei, benzenului sau carbonului.

3) *Mecanismul reacţiilor de piroliză a metanului.* În produşii de piroliză ai metanului s-au identificat, prin metode spectrografice sau prin metoda „oglinzilor", următorii radicali liberi: metil $\dot{C}H_3$, metilenă (carbenă) $\dot{C}\ddot{H}_2$, metin $\dot{C}\ddot{H}$.

Pentru a explica formarea catenei de doi atomi triplu legaţi a acetilenei din metan, prin intermediul acestor componenţi, s-au propus numeroase scheme de reacţie.

Printre acestea mecanismul propus de Kassel[1] şi acela propus de O. Rice [2] au fost mai mult discutate.

În ambele scheme se admite că acetilena se formează prin intermediul etanului, dar în prima schemă acesta se formează, la rîndul lui, prin intermediul metilenei, după succesiunea de reacţii[3]:



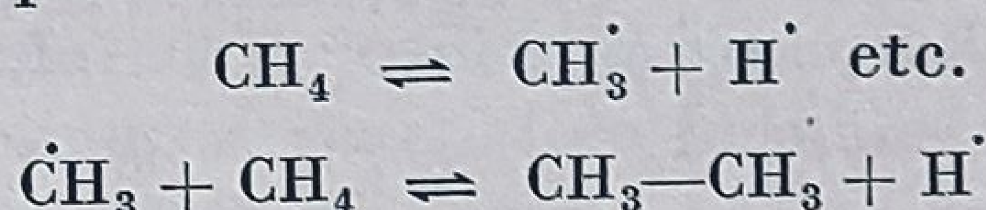
$$CH_4 \rightleftharpoons \dot{C}\ddot{H}_2 + H_2$$
$$\dot{C}\ddot{H}_2 + CH_4 \rightleftharpoons CH_3{-}CH_3$$
$$CH_3{-}CH_3 \rightleftharpoons CH_2{=}CH_2 + H_2$$
$$CH_2{=}CH_2 \rightleftharpoons CH{\equiv}CH + H_2$$

Poate avea loc, de asemenea, reacţia de stabilizare[2]:



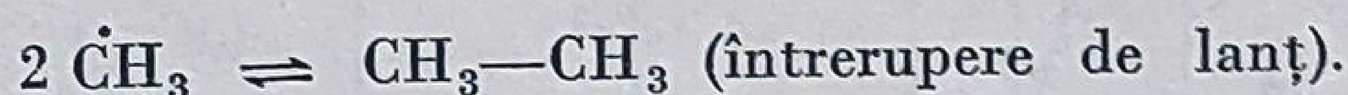
$$2\,\dot{C}\ddot{H}_2 \rightleftharpoons CH_2{=}CH_2$$

În a doua schemă, etanul este produsul reacţiilor radicalilor liberi metil, formaţi într-o primă etapă [4]:



$$CH_4 \rightleftharpoons \dot{C}H_3 + \dot{H} \quad \text{etc.}$$
$$\dot{C}H_3 + CH_4 \rightleftharpoons CH_3{-}CH_3 + \dot{H}$$

etanul se mai poate forma, în cursul aceluiaşi lanţ de reacţii radicalice, prin reacţia:



$$2\,\dot{C}H_3 \rightleftharpoons CH_3{-}CH_3 \text{ (întrerupere de lanţ).}$$

Mai poate avea loc, de asemenea, reacţia de propagare:



$$\dot{H} + CH_4 \rightleftharpoons \dot{C}H_3 + H_2 \text{ şi}$$

reacţia de întrerupere: $2\,\dot{H} \rightarrow H_2$, bine cunoscute de la studiul descompunerii termice a hidrocarburilor. Pînă acum nu s-au adus dovezi sigure pentru unul sau altul din aceste mecanisme, deşi un mare număr de cercetători au studiat comportarea metilenei şi a radicalilor liberi metil, obţinuţi pe alte căi.

Trebuie menţionat, pe de altă parte, că nu s-au observat efecte catalitice apreciabile în această reacţie (cu S, O_2, Cl_2, HCl, $TiCl_4$), dar s-a observat influenţa prezenţei iniţiale a tetraetil-plumbului sau a etenei, care joacă probabil rolul de promotori.

---

[1] Kassel, J. Am. Chem. Soc., vol. 54 (1952), p. 3149.
[2] O. Rice, D. Dooly, J. Am. Chem. Soc., vol. 56 (1934), p. 2747; H. Bown, J. Milsted, Discussions of Faraday Soc. nr. 2 (1947), p. 104.
[3] Kassel, J. Am. Chem. Soc., vol. 54 (1952), p. 3149.
[4] O. Rice, D. Dooly, *loc. cit.*; H. Bown, J. Milsted, Discussion of Faraday, *loc. cit.*

b. Acetilenă din alte hidrocarburi [1]

S-a văzut la studiul prelucrării țițeiului că, la aceeași temperatură, reacțiile de descompunere termică ale hidrocarburilor sînt cu atît mai favorizate, din punct de vedere termodinamic și cinetic, cu cît crește greutatea moleculară sau, ceea ce reprezintă același lucru, la aceeași conversie, temperatura necesară scade cu greutatea moleculară.

Principala problemă la fabricarea acetilenei rămîne realizarea rapidă și uniformă a transferului unei apreciabile cantități de căldură. Aceasta este impusă de nivelul ridicat de temperatură necesar, în cazul metanului, pentru a avea conversii convenabile în acetilenă.

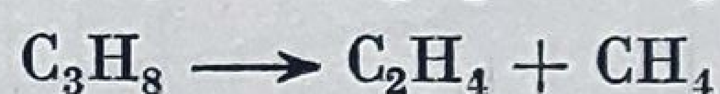
Or, tocmai această perspectivă ar putea oferi hidrocarburile omologe metanului, cu condiția ca să fie favorabilă și conversia în acetilenă și nu numai în produși de cracare.

În cazul etanului, problema a fost discutată o dată cu piroliza metanului, unde apare ca produs intermediar.

În cazul propanului, variația lui ΔZ° cu temperatura pentru reacțiile:



$$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_2 + CH_4 + H_2$$



$$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$$

este dată în graficul[2] din figura 39.

Se poate aprecia că, din punct de vedere termodinamic, reacția de formare a acetilenei din propan devine realizabilă termodinamic la temperaturi de circa 810°C (față de 1 215°C la metan și 971°C la etan). Domeniul de temperaturi în care această reacție devine realizabilă este comparabil cu acela în care are loc reacția — aplicată industrial — de preparare a etenei din propan, prin demetanare.

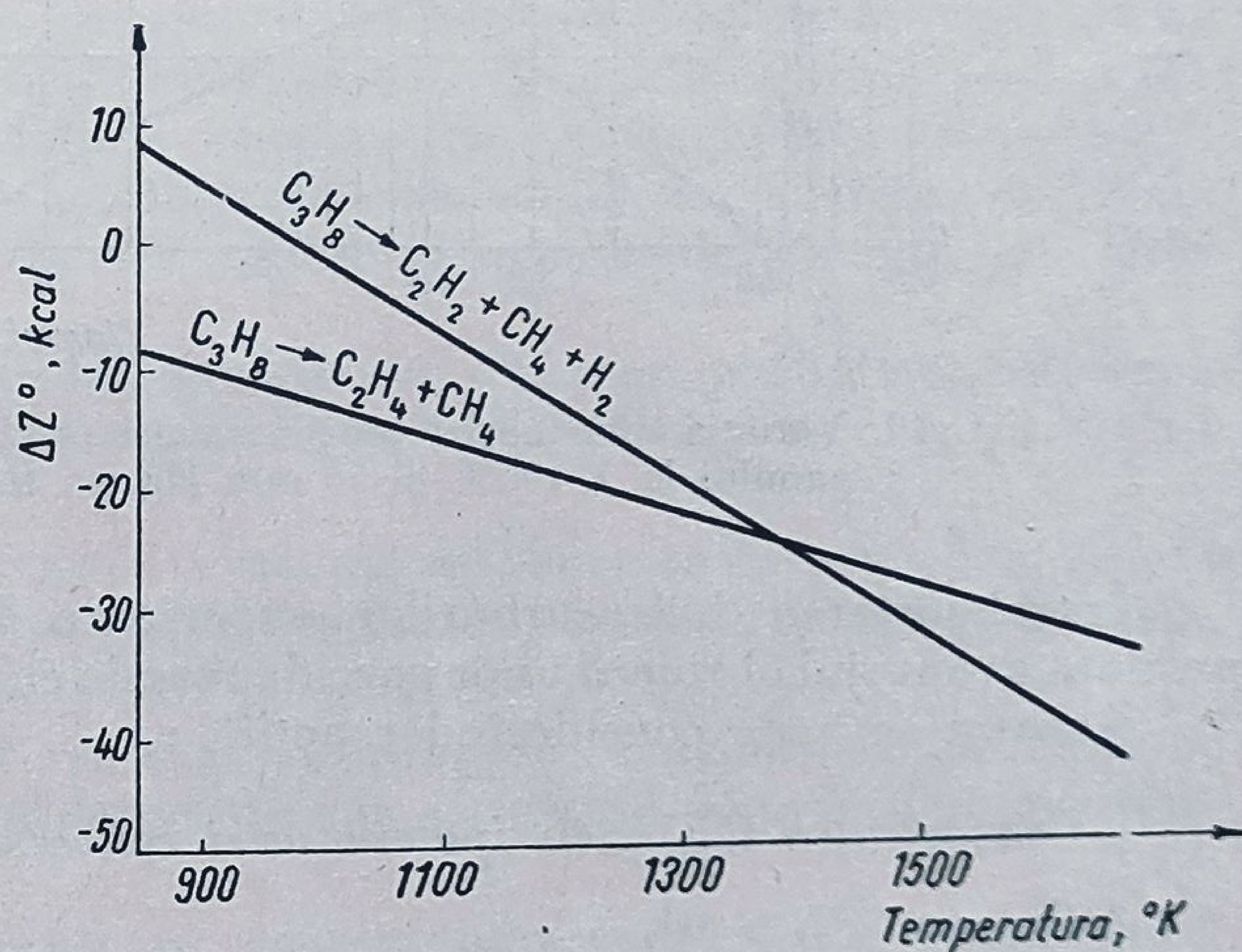


Fig. 39. Variația energiei libere cu temperatura în anumite reacții de piroliză ale propanului.

Evident, posibilitatea de realizare depinde de raportul dintre vitezele acestor două reacții. Și în acest caz însă, este posibil ca etena să fie produsul intermediar care trece în acetilenă. Determinările experimentale au arătat că sub 800°C (temperatură la care se produce etenă prin demetanare), procentele de acetilenă sînt neglijabile, pe cînd la 1 100°C apar proporții apreciabile.

---

[1] M. Sitting, Petroleum Refiner, vol. 41, nr. 3 (1962), p. 177.
[2] C. Akin, T. Reid, R. Shrőder, Chem. Eng. Progr. (1958), p. 41.

Variația distribuției produșilor cu timpul de contact la 1 100°C și 50 mm Hg este dată în figura 40[1].

Constatări analoge s-au făcut și în cazul omologilor superiori.

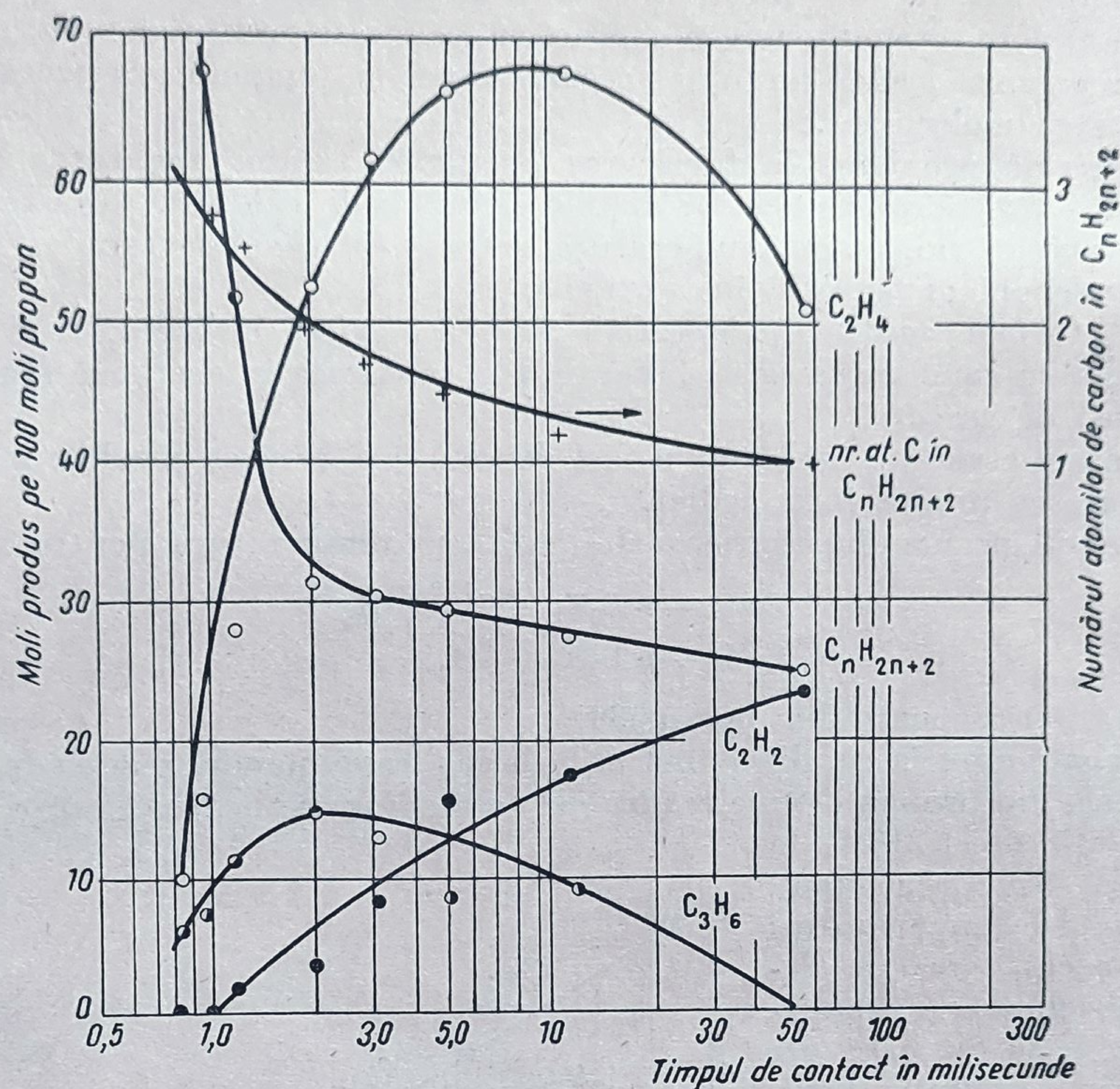
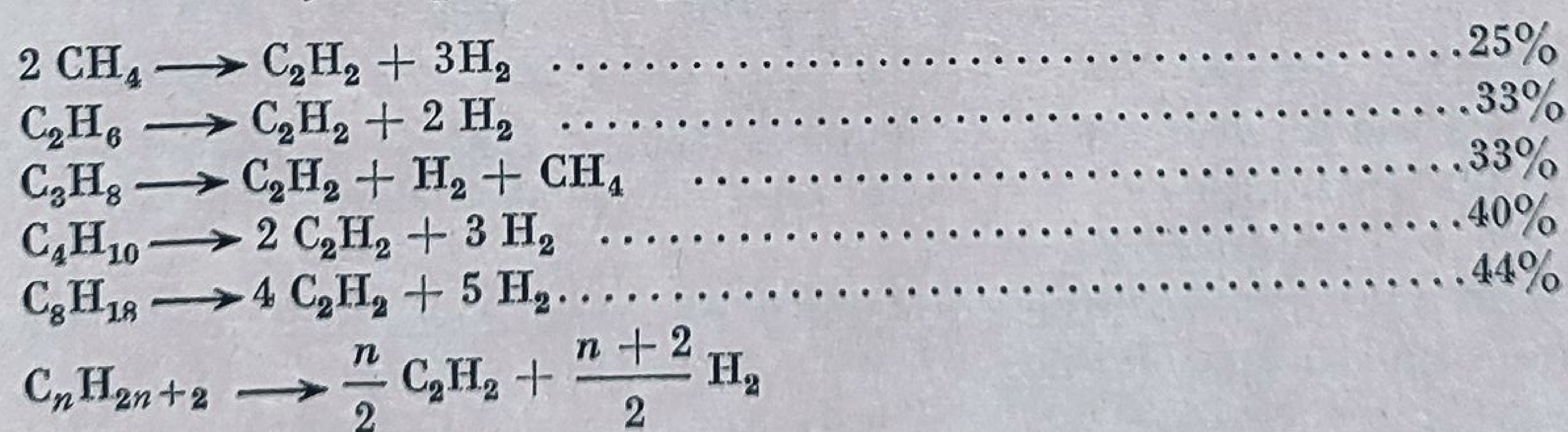


Fig. 40. Variația distribuției procentuale a produșilor de piroliză a propanului la 1 100°C și 50 mm Hg, cu timpul de contact.

Întrebuințarea hidrocarburilor superioare la fabricarea acetilenei mai prezintă avantajul obținerii unor gaze de reacție cu concentrații mari în acetilenă.

Aceasta se vede considerînd reacțiile :

Concentrația C_2H_2, *în ipoteza unei conversii complete în acetilenă*



$2\,CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$ 25%

$C_2H_6 \longrightarrow C_2H_2 + 2\,H_2$ 33%

$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_2 + H_2 + CH_4$ 33%

$C_4H_{10} \longrightarrow 2\,C_2H_2 + 3\,H_2$ 40%

$C_8H_{18} \longrightarrow 4\,C_2H_2 + 5\,H_2$ 44%

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow \frac{n}{2}\,C_2H_2 + \frac{n+2}{2}\,H_2$$

[1] H. Tropsch și G. Egloff, Ind. Eng. Chem., vol. 27 (1935), p. 1063.

În ipoteza unei conversii complete în acetilenă, se constată o creștere asimptotică a concentrației posibile de acetilenă cu numărul atomilor de carbon ai hidrocarburii utilizate, creștere care tinde să ajungă către 50% $\left(\frac{n}{n+2}\right)$.

Evident, conversiile reale nu urmează o variație atît de regulată cu numărul atomilor de carbon, datorită particularităților cinetice.

S-au putut calcula diferențe de consum de energie (kWh/kg C_2H_2) între necesarul de energie în cazul metanului (4,2 kWh) și necesarul de energie în cazul propanului (3,3 kWh), care reprezintă circa 20%. Evident că această diferență crește în cazul hidrocarburilor superioare.

2. PROCEDEE INDUSTRIALE

Evoluția din ultimii ani a tehnologiei de fabricație a acetilenei din hidrocarburi este atît de rapidă pe plan mondial, încît este foarte greu să se facă o selecție printre diversele procedee noi.

Acestea apar într-un ritm care de multe ori nu permite o apreciere comparativă pe baza unei aplicări, mai mult sau mai puțin economice la scara industrială.

S-a spus mai înainte că aceste procedee se caracterizează prin modul în care s-a rezolvat problema transferului rapid al unei mari cantități de căldură unui gaz sau unor vapori și, în ultimul timp, unui lichid.

Din acest punct de vedere, se cunosc procedee de piroliză în cuptoare cu recuperare de căldură — regenerative (consum de energie între 7—9 kWh pentru 1 kg acetilenă, în instalațiile vechi, și mai puțin în instalațiile noi)[1], procedee de ardere parțială — „autoterme“ (consum de energie de circa 2 kWh/kg C_2H_2), procedee cu arc electric (consum de energie de circa 10—14 kWh/kg C_2H_2)[2].

Randamentul energetic în cazul procedeului de ardere parțială este de circa 75%, la procedeul de cracare în arc de circa 66%, pe cînd în cazul utilizării carbidului numai de 56%.

Cea mai ridicată productivitate a muncii se constată la procedeul în arc electric și, pînă acum, prețul de cost cel mai scăzut la procedeul de ardere parțială, care necesită însă investițiile cele mai ridicate.

Deși în momentul de față toate aceste procedee continuă să fie aplicate, importanța lor sau a variantelor derivate de la același tip de procedeu a suferit schimbări mari.

Procedeul de piroliză în cuptoare recuperatoare este cel mai puțin folosit astăzi; se aplică însă o variantă mult perfecționată, dar pentru piroliza propanului la acetilenă și etenă. O dezvoltare foarte mare au căpătat procedeele de ardere parțială, în numeroase variante. Procedeele cu arc electric au căpătat și o nouă direcție de dezvoltare, prin aplicarea arcurilor electrice sub lichid.

---

[1] La cracarea propanului prin acest procedeu, consumul de energie este apreciabil mai mic.

[2] F. Vatlaev, V. Veinstein, A. Lapidus, *Biull. po obmenu opîtom vîsotnoi promîșlennosti*, S.S.S.R., vol. 10 (1958), p. 1 .

Studiul tehnologic al acestor procedee se bazează în mare parte pe date concrete de fabricație, obținute în instalații care produc acetilenă pe scară industrială.

Rezultatele obținute în instalațiile pilot actuale, care aplică, în marea majoritate a cazurilor, aceleași principii, vor fi utilizate, în general, numai pentru discuția perspectivelor de perfecționare.

a. Procedeul de descompunere termică în cuptoare cu recuperare

În procedeele de încălzire în cuptoare cu recuperare, transmiterea căldurii la temperaturi atît de ridicate (1 500—1 600°C) se realizează prin încălzirea masei ceramice din cuptor, într-o primă perioadă, prin arderea directă a unui amestec de metan și de aer în spațiul de reacție, și apoi, după evacuarea gazelor de ardere cu o pompă de vid care dă un vid pînă la 1/10 at, prin introducerea într-o a doua perioadă de cracare, la presiune redusă, a metanului fără aer, preîncălzit. Atît perioada de încălzire cît și cea de cracare durează circa 1 min, iar schimbarea supapelor — circa 15 s.

În figura 41 este reprezentat un cuptor industrial cunoscut, de formă cilindrică (înălțime circa 5 m, diametru circa 2 m), construit dintr-o manta dublă de oțel (la temperaturi înalte se utilizează oțel „sicromal", conținînd Si, Cr, Al), care formează și un spațiu inelar de circulație a gazelor de alimentare, pentru preîncălzire.

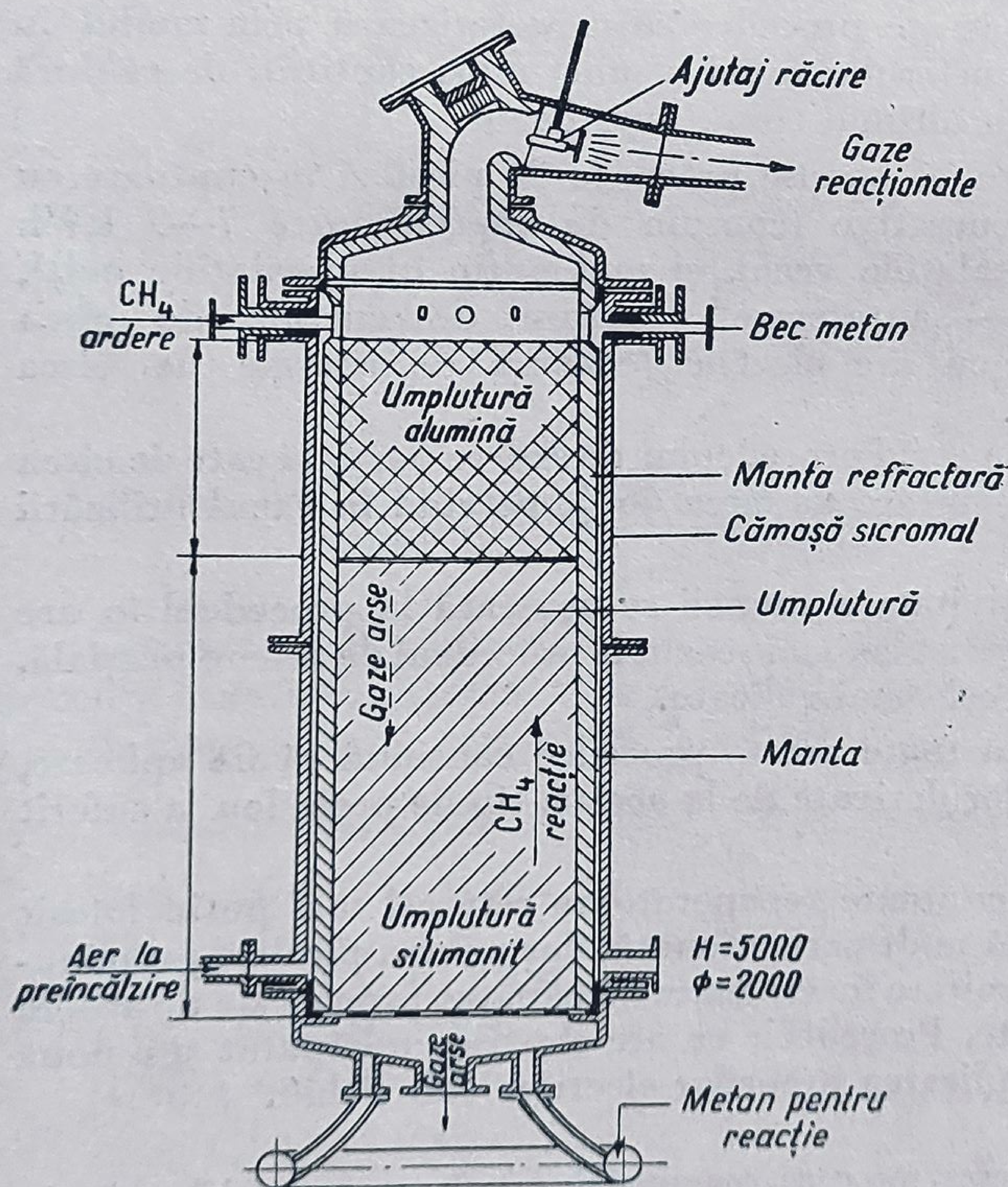


Fig. 41. Cuptor de reacție cu recuperare pentru cracarea metanului.

Cuptorul este umplut cu o masă ceramică (plăci); în partea superioară (temperaturi de circa 1 500°C) se utilizează alumină, iar în partea inferioară (temperaturi de circa 1 200°C), se utilizează silimanită, Al_2 [(O) (SiO_4)].

La un timp de contact de 1/10 s, se crachează circa 72% din metan (36% se convertesc în acetilenă, 36% în carbon și hidrogen, 28% nu reacționează).

Cărbunele depus în cuptor este ars în perioada de încălzire, dînd 40% din căldura necesară cracării.

Gazele, care conțin circa 9—10% acetilenă, 70% H_2, 15% CH_4, 3% N_2 și suspensia de cărbune, se răcesc printr-o ploaie directă de apă, care reține și suspensiile de cărbune, la ieșirea din cuptor, și sînt trimise la instalația de separare a acetilenei. Pentru producerea unui kilogram de acetilenă, cu concentrația 97—98%, se consumă, prin acest procedeu, între 7 și 9 kWh.

Principalele modificări aplicate acestui procedeu, cunoscut în principiu de mult timp[1], sînt alegerea condițiilor de temperatură, presiune și timp de contact, astfel încît să se poată prelucra hidrocarburi superioare metanului și raportul C_2H_2/C_2H_4, în gazele rezultate, să fie interesant economic.

Aceasta implică timpi de operare (ardere, cracare, evacuare) diferiți, cît și o altă dimensionare a cuptorului și a umpluturii. Rezultate bune s-au obținut în instalațiile noi, lucrînd la presiuni parțiale mici (0,1 at), în prezența aburului (raport H_2O/hidrocarbură, în jurul lui 5).

S-au construit, de asemenea, agregate compuse din patru cuptoare, care lucrează simultan, în patru timpi diferiți: încălzire și piroliză într-un anume sens de curgere a materialului, și încălzire și piroliză în sens invers, obținîndu-se astfel o producție continuă.

În instalații de tipul acesta, s-au obținut gaze de reacție cu concentrații în jurul a 6% acetilenă, în cazul pirolizei metanului, de 13% în cazul pirolizei etanului și 10% în cazul pirolizei propanului[2].

b. Procedee cu arc electric

Condițiile de lucru la cracarea metanului, în scopul preparării acetilenei (încălzire rapidă la 1 400—1 600°C și răcire rapidă a gazelor de reacție) pot fi mai ușor realizate trecînd metanul printr-un arc electric.

În acest caz însă, afară de acțiunea termică, mai are loc și o activare a moleculelor, datorită fenomenelor electrice (producere de electroni și de ioni); de aceea tensiunea, intensitatea și lungimea arcului au o deosebită importanță.

Încercările inițiale de a se întrebuința sobele cu arc electric de la fabricarea oxidului de azot (4 000 V și 8 m lungime de arc) nu au dat rezultate. În industrie se întrebuințează un arc de circa 7 800 V, 900 amperi și circa 1 m lungime, care funcționează cu curent continuu, alimentarea fiind de ordinul 2 800 m^3/h.

După unele date, curentul alternativ ar da rezultate slabe, datorită unei slabe ionizări, care poate să provoace stingerea arcului.

Viteza de trecere a gazului prin arc este foarte mare (circa 1 000 m/s). Temperatura arcului este în jurul a 5 000°C — după măsurări spectroscopice — iar temperatura la care ajung gazele, de circa 1 600°C.

Reactorul este confecționat din oțel și are o formă cilindrică (fig. 42).

Metanul se introduce pe la partea superioară, mai largă, unde se găsesc un ventilator și electrodul de înaltă tensiune, confecționat din cupru. Electrodul este izolat de corpul reactorului, printr-o masă ceramică, și răcit printr-o manta. Corpul inferior al reactorului este legat la pămînt și constituie electrodul inferior.

---

[1] Hasche, Chem. Met. Eng. (1942), p. 78.
[2] Coberty, Bogart, Schiller, Petroleum Processing, nr. 3 (1953), p. 377.

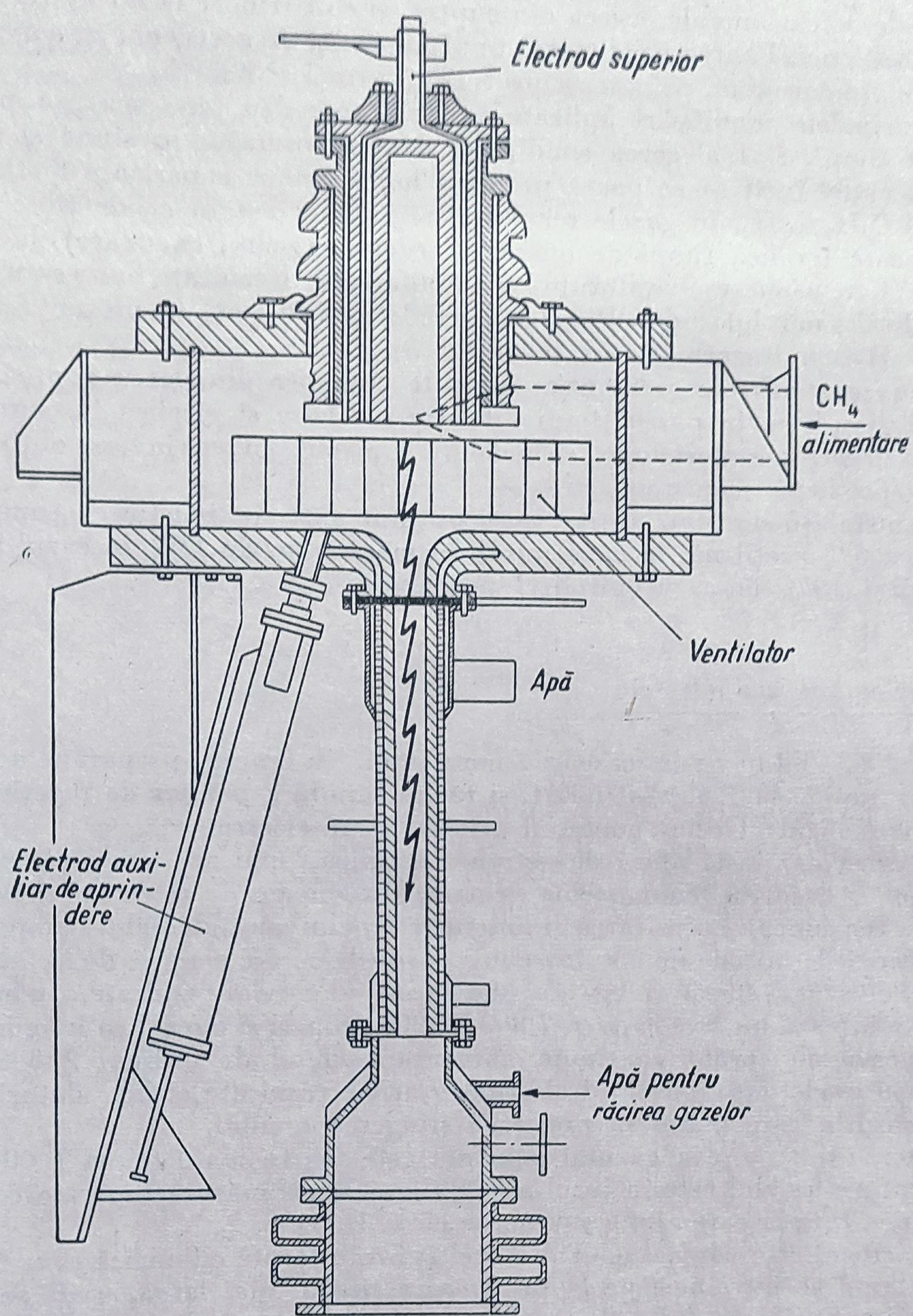


Fig. 42. Reactor pentru cracarea metanului în arc electric.

Datorită curgerii turbulente a metanului introdus, curgere obținută cu ajutorul unui ventilator, arcul electric devine mobil, stabilindu-se în puncte diferite pe corpul inferior al reactorului.

După unele date din literatură[1], din 100 kg CH_4 sau gaze naturale conținînd circa 80% CH_4 și 20% omologi ai metanului, se obțin, prin procedee de piroliză în arc electric, 45 kg acetilenă (de 97% concentrație), 9,2 kg etenă (de 98% concentrație), 5,3 kg negru de fum (de calitate mediocră) și 13 kg hidrogen (de 98% concentrație).

Consumul de energie electrică în arc este de circa 9—10 kW/h pe kilogram de acetilenă produsă, însă în amestecuri diluate conținînd 10—16% acetilenă. Separarea acetilenei de 97% concentrație, din aceste amestecuri, necesită încă 2—3 kWh energie electrică.

În lucrări recente [2], s-au obținut rezultate interesante la descompunerea termică a hidrocarburilor lichide, cu ajutorul arcurilor electrice de lungime mică și cu durată scurtă.

În aceste procedee care, din datele publicate, se află deocamdată în stadiu experimental, se produc arcuri electrice de lungime și durată foarte scurtă (10^{-3} s), între granulele de cărbune aflate în suspensie într-o fracțiune lichidă de țiței (lampant, motorină sau chiar țiței), în care sînt cufundați și electrozi de grafit alimentați la o rețea de curent trifazic, a cărei tensiune poate varia între 200 și mai multe mii de volți.

Schema de principiu a unui astfel de reactor este dată în figura 43.

Temperatura lichidului se ridică progresiv pînă la circa 120°C, dar între granulele de cărbune în continuă mișcare, datorită marelui număr de arcuri create între ele, sau între ele și electrozi, apar temperaturi pînă la 1 500°C.

Un astfel de reactor are o mare capacitate de producție de gaze pe unitatea de volum, gaze care conțin circa 30—33% acetilenă, circa 10—13% olefine (~8% etenă, ~ 5% propenă și butene) și circa 50% hidrogen.

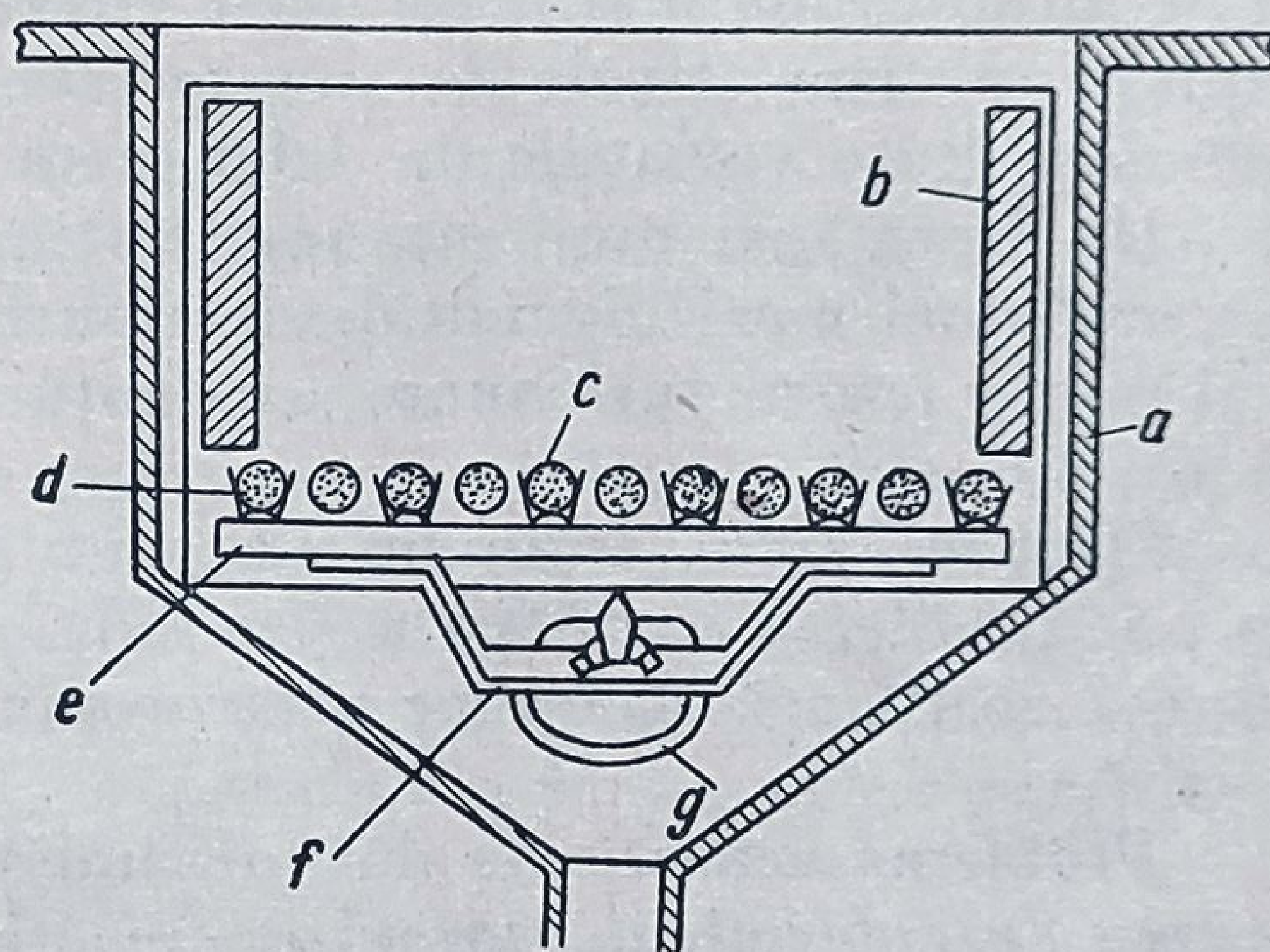


Fig. 43. Aparatură pentru cracarea fracțiunilor lichide cu ajutorul arcurilor electrice mici (secțiune transversală):

a — cameră din tablă de oțel; *b* — cadru de izolare; *c* — vergele de cărbune; *d* — resorturi de contact; *e* și *f* — conductoare de curent; *g* — conductă izolată de alimentare cu curent.

Consumul de energie electrică în acest procedeu variază după variantele utilizate, între 6,4 și 9,6 kWh/kg C_2H_2.

Costul separării acetilenei de 97—98% concentrație este mai mic decît în celelalte procedee, datorită concentrației inițiale ridicate (peste 30%) în acetilenă, a amestecului supus separării, în acest caz.

---

[1] C.I.O.S. 26/51; L. L. Andrussov, Erdöl und Kohle, nr. 1 (1959), p. 24.

[2] H. Kroeplin, H. Hadelbach, H. Kopsch și E. Winter, Chemie, Ingénieur Technik, nr. 11 (1956), p. 703;
G. Fester, E. Martinuzzi, A. Ricciardi, Erdöl und Kohle, nr. 12 (1957), p. 840;
L. Andrussov, Chim. et Ind., vol. 79 (1958), p. 432 (se descrie procedeul Ediger-Tatarinov).

c. Procedee de ardere parțială („cracare autotermă")[1]

În cazul procedeelor de piroliză prin ardere parțială, problema transferului de căldură și a „înghețării echilibrului" are o serie de aspecte particulare, mult discutate în ultimul timp [2].

Realizarea unui transfer rapid și uniform de căldură este legată de caracteristicile operației de amestecare a celor doi componenți gazoși (hidrocarburi și oxigen), și anume : valoarea vitezelor de curgere ale celor două fluxuri (mai cu seamă diferența dintre aceste viteze), unghiul de întîlnire a acestor fluxuri (nu trebuie să fie mai mic de 90°), divizarea fluxurilor în „jeturi", utilizarea unui dispozitiv de distribuție („difuzor") și reducere a vitezei fluxului de gaze și, în sfîrșit, utilizarea unui bloc de distribuție a flăcării (arzător), de diverse tipuri constructive.

Dispozitivele de amestecare pot fi separate, sau pot constitui același agregat cu reactorul propriu-zis, însă este important de subliniat că durata de ședere a amestecului de gaze în acest dispozitiv trebuie să fie mai mică decît timpul de inducție necesar inițierii reacției de ardere, la temperatura de amestecare și la un anume raport O_2/hidrocarbură.

Este deci necesar ca, pe lîngă condițiile de mai sus, viteza fluxului de gaze să fie întotdeauna mai mare decît viteza de propagare a flăcării, pentru a evita explozii în dispozitivele de amestec sau pe liniile de alimentare. De asemenea, trebuie evitate variațiile de debit, care pot duce la stingerea flăcării.

Un front mai mult sau mai puțin uniform al flăcării se poate obține cu ajutorul unei mari diversități de tipuri de amestecătoare, ca, de exemplu : cu mai multe jeturi turbionare, cu fantă, cu ejectoare etc., propuse sau aplicate în ultimii ani.

Determinarea „timpului de contact" optim și „înghețarea echilibrului" au pus probleme complicate privind zona reală în care au loc reacțiile de formare a acetilenei, și anume : într-o anume zonă a flăcării sau în zona de după flacără.

Problema aceasta s-a dovedit importantă, din punct de vedere tehnologic, pentru că determină „timpul de reacție"[3] funcție, în acest caz, nu numai de „timpul de contact" $\left(\frac{\text{volum react.}}{\text{debit}}\right)$ în reactor, ci și de *forma* și *dimensiunile* flăcării. Stabilirea zonei în care are loc, în cea mai mare parte, conversia în acetilenă, va determina caracteristicile constructive ale „arzătorului", caracteristicile hidrodinamice ale fluxului de gaze (laminar, turbionar), așezarea „dușului" de răcire cu apă pentru „înghețarea echilibrului" etc. Așa cum a arătat P. Tesner[4], măsurînd concentrația acetilenei distribuite de-a lungul secțiunii

---

[1] Se utilizează frecvent și alte denumiri, ca, de exemplu : procedee de „oxidare parțială" sau de „ardere incompletă".

Ținînd seama de faptul că, pînă acum, nu s-a dovedit că în aceste procedee acetilena se formează prin oxidarea parțială a metanului (de exemplu în CH_2O) ci că *o parte* din metan arde complet (la CO_2) sau incomplet (la CO), aceste denumiri au un caracter convențional.

[2] F. Vatlaev și colab., *loc cit.*

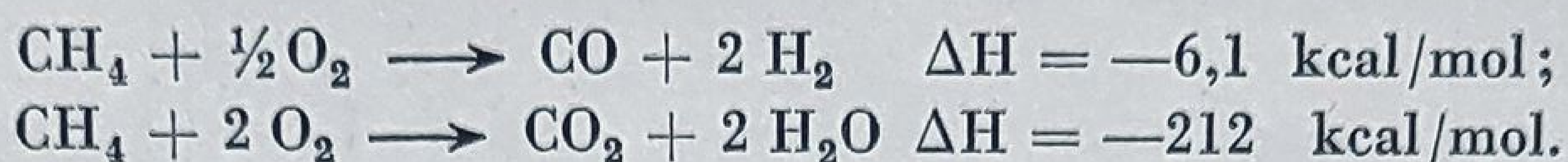
[3] Se reamintește că la procesele care au loc în sistem dinamic variabila de operare este volumul reactorului și nu timpul.

[4] P. Tesner, Doklady Akad. Nauk SSSR, vol. 95 (1954), p. 1275.

transversale a unei flăcări, obținută într-o instalație experimentală, formarea acetilenei are loc cu viteze foarte mari, într-o zonă foarte îngustă. Studii sistematice ulterioare [1] au căutat să stabilească relații între variația acestei concentrații și lungimea flăcării (cuprinzînd zonele de aprindere, de ardere propriu-zisă și de ardere finală), diametrul „jeturilor", caracterul laminar sau turbionar al curgerii și, bineînțeles, raportul O_2/hidrocarbură.

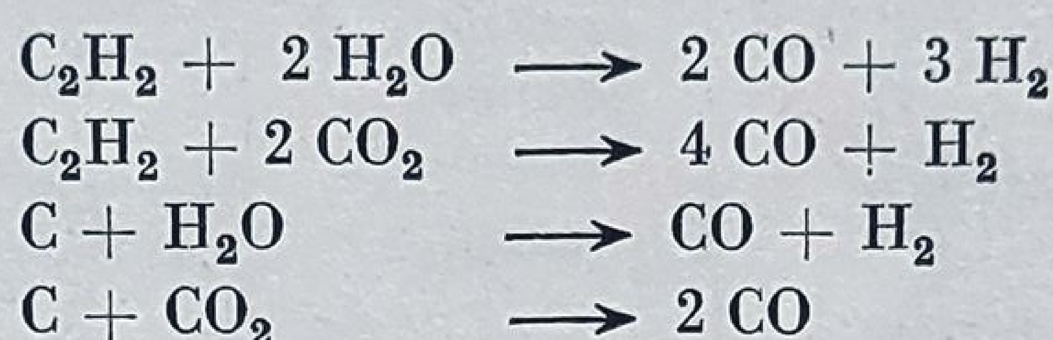
În afară de reacțiile discutate mai înainte, în cazul pirolizei metanului și omologilor lui, mai trebuie luate în considerație, în cazul aplicării procedeelor de ardere parțială, și următoarele reacții:

Reacțiile (exoterme) de ardere incompletă și completă:



$$CH_4 + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO + 2\,H_2 \quad \Delta H = -6{,}1 \text{ kcal/mol};$$
$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \quad \Delta H = -212 \text{ kcal/mol}.$$

Acetilena și carbonul formate — prin reacțiile discutate mai înainte, în cazul pirolizei — pot însă reacționa cu produșii de ardere:



$$C_2H_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,CO + 3\,H_2$$
$$C_2H_2 + 2\,CO_2 \longrightarrow 4\,CO + H_2$$
$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$
$$C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO$$

Benedek și Laszlo[2] au arătat că aceste reacții pot fi considerate în echilibru față de reacția de conversie a oxidului de carbon: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$. Pe baza acestei ipoteze, s-au putut calcula și compozițiile de echilibru termodinamic posibile, în acest sistem, de către P. Tesner [3].

După cum se vede, formarea acetilenei prin acest procedeu nu se mai interpretează ca un proces de piroliză, în care transferul de căldură s-ar realiza direct în fază gazoasă — spre deosebire de procedeul precedent — ci ca un alt proces de transformare, la care participă și produșii oxigenați. Benedeck și Laszlo au propus, de altfel, un mecanism de formare a acetilenei prin intermediul formaldehidei și al alcoolului metilic, formați intermediari prin oxidarea parțială a metanului.

Viteza acestor reacții, care au poate loc în flacără, este însă atît de mare, încît formarea acetilenei prin una sau alta din succesiunile de reacții posibile nu a putut, pînă acum, fi pusă în evidență.

Din cele de mai sus reiese însă clar că cinetica formării acetilenei, prin aceste procedee, este strîns legată de cinetica proceselor de ardere.

În unele din cuptoarele cu mai multe canale de distribuție în arzător, curgerea are un caracter slab turbulent sau chiar laminar (viteze între 30—120 m/s), pe cînd în unele din cuptoarele recente, cu un singur canal (de tip Grinenko), curgerea are un caracter puternic turbulent (300—400 m/s).

Condițiile de funcționare ale unui reactor din prima categorie, reprezentat în figura 44 și utilizat industrial încă din 1940—1945, sînt descrise mai departe.

Metanul și oxigenul se preîncălzesc la circa 450°C și sînt trecuți cu o viteză suficient de mare pentru a realiza o curgere turbulentă (120—40 m/s) printr-o

---

[1] V. Bolîta, A. Zelinski, Gazovaia promîșlennosti, nr. 9 (1954), p. 36.
[2] P. Benedek și A. Laszlo, Mag. Chem. Folyöirat, vol. 57 (1951), p. 372.
[3] P. Tesner, *loc. cit.*

cameră de amestecare și apoi printr-un arzător constituit dintr-un bloc de distribuție ceramic, în care dispersia flăcării se face fie printr-un mare număr de canale, fie printr-un mare număr de tuburi ceramice cu diametrul mic (15 mm), așezate pe direcții perpendiculare. Camera de amestec, arzătorul și dispozitivul de răcire a gazelor la ieșirea din blocul de distribuție sînt reprezentate în figura 44.

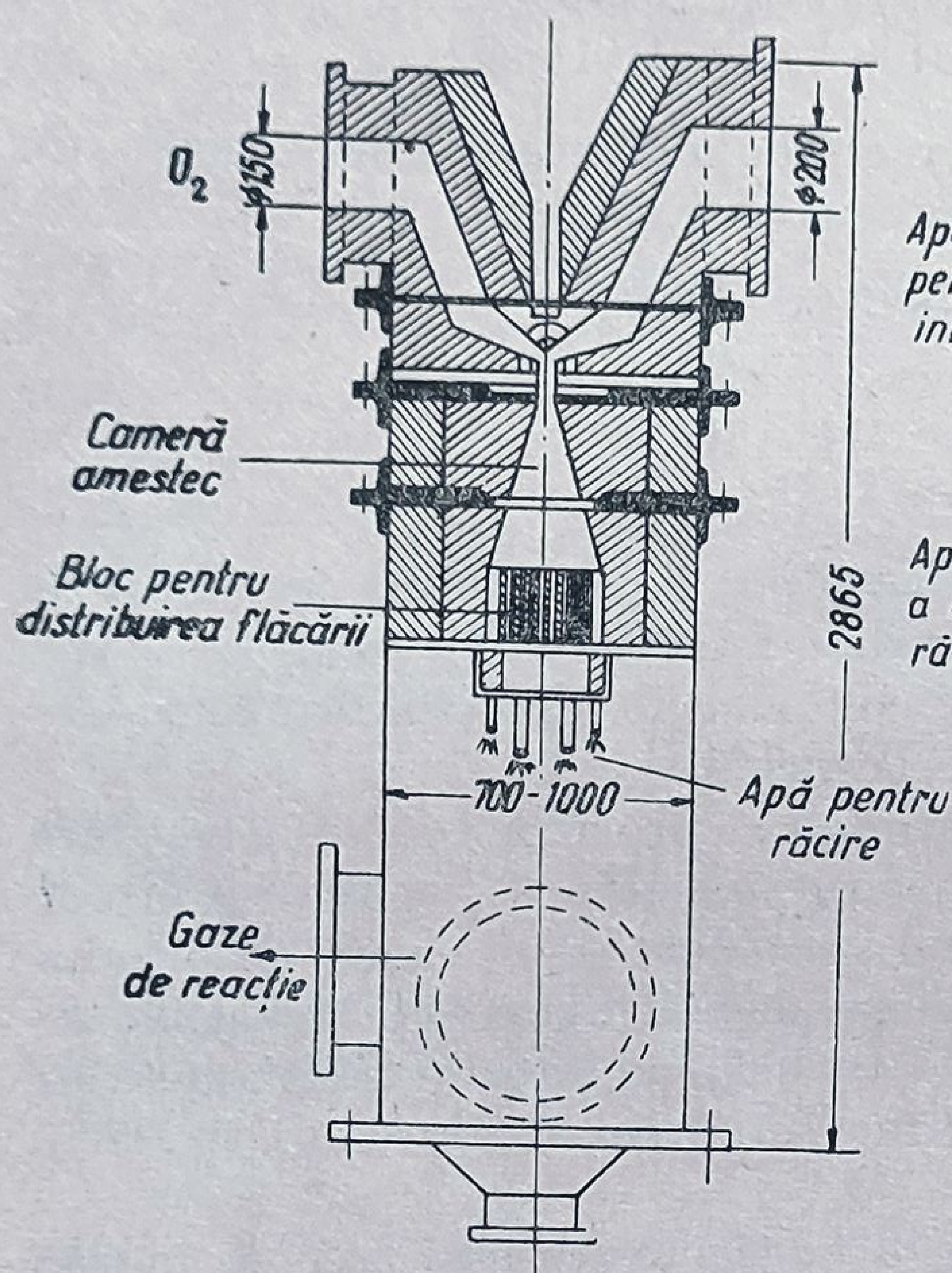


Fig. 44. Reactor pentru procedeul de fabricare a acetilenei din metan prin ardere incompletă.

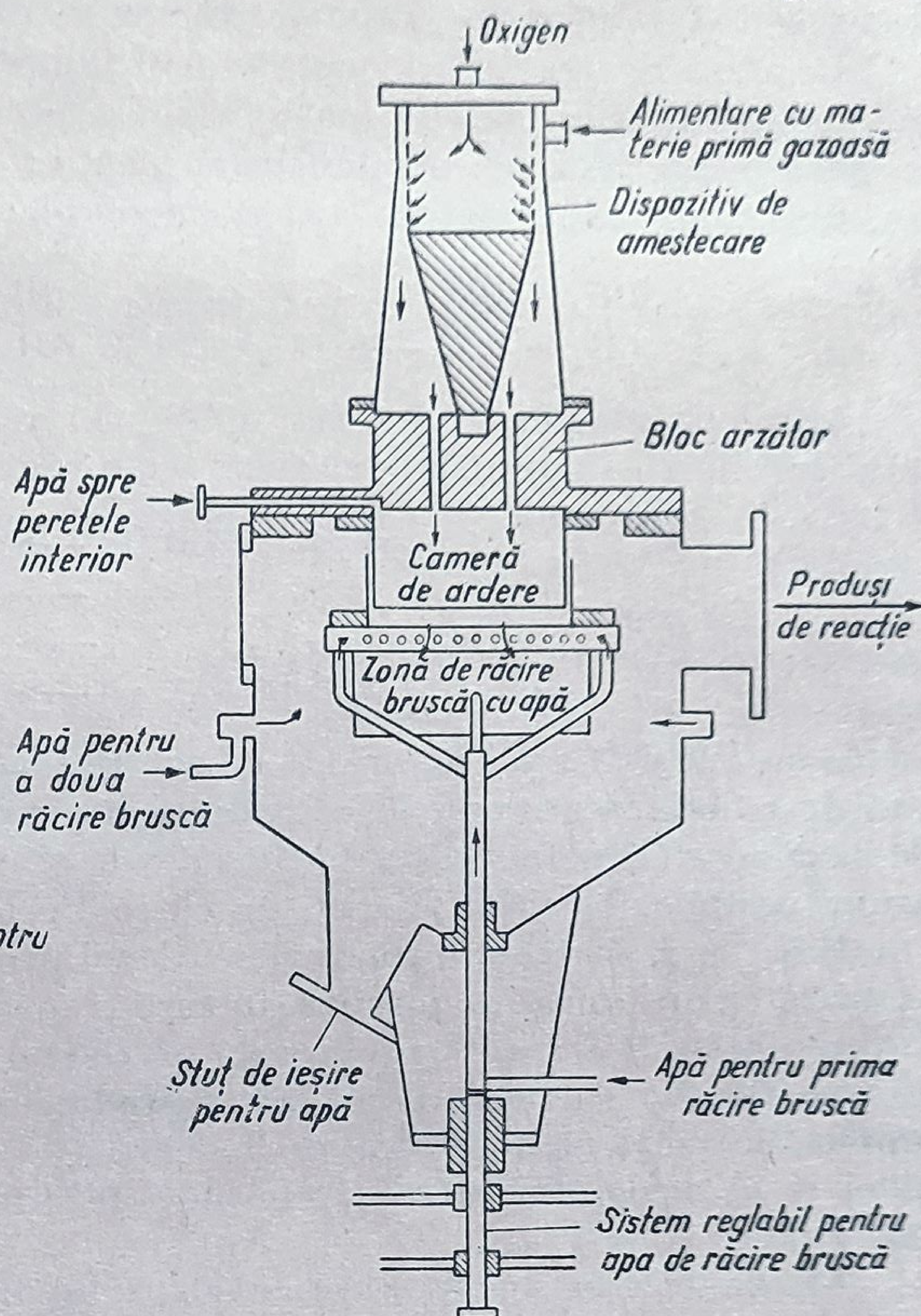


Fig. 45. Reactor pentru procedeul de fabricare a acetilenei prin ardere parțială și piroliza hidrocarburilor lichide.

Gazele de reacție, care părăsesc arzătorul la 1 600°C, sînt răcite rapid la 80°C, printr-o ploaie directă de apă, imediat după ieșirea lor din arzător. Gazele saturate cu apă mai conțin o suspensie fină de cărbune (circa 0,05—0,2 g/m³) și sînt trimise la un filtru cu cocs[1].

După filtrare gazele care au compoziția următoare [2]:

C_2H_2 : 8—9%, CH_4 : 4—6%,
H_2 : 54—56%, CO : 24—26%,
CO_2 : 3—4%, O_2 : 0—0,4%,

[1] Se utilizează un sistem de filtru special (Schacht), în care umplutura de cocs a turnului de filtrare este recirculată în mod continuu.
[2] Calculul este raportat la amestecul de gaze uscate.

trec la instalația de separare a acetilenei. În acest caz, separarea acetilenei din amestecuri conținînd bioxid de carbon este mai dificilă, datorită faptului că bioxidul de carbon nu poate fi separat de acetilenă prin dizolvare în apă, cum se face pentru celelalte gaze, ci prin tratare cu soluții alcaline. Prin dizolvare în apă se obțin concentrații de acetilenă pînă la 70%.

Arzătoarele industriale de acest tip pot prelucra pe oră circa 1 500 m^3 metan, cu un randament în acetilenă în jurul a 25—31%.

Consumul de energie pentru 1 kg de acetilenă cu concentrația de 70% este de circa 2—3 kWh.

La tipuri mai noi din aceeași categorie s-a simplificat mult construcția dispozitivului de amestecare, eliminîndu-se spațiile moarte și dimensionîndu-se diametrul jeturilor, astfel încît să corespundă mai bine condițiilor de securitate și stabilitate a flăcării, discutate mai înainte. Un astfel de reactor se vede în figura 45.

Cu modificări ușor realizabile, după indicațiile din literatură, se pare că se poate prelucra metan sau fracțiuni lichide în același reactor. Se obțin randamente în acetilenă pînă la 30—31%, calculate în raport cu conținutul în carbon al materiei prime față de conținutul în carbon al acetilenei obținute.

De asemenea, se obțin randamente și conversii comparabile în etenă. În unele procedee[1] se revendică posibilitatea de a regla raportul etenă/acetilenă în funcție de condițiile de operare ale reactorului — atunci cînd se utilizează benzină ca materie primă — între limite foarte largi, și anume între 0,1 și 3 în greutate.

Un model constructiv nou de cuptor, propus de B. Grinenko, este constituit dintr-un vas de amestecare tubular foarte simplu, așezat vertical, o „cameră de ardere“ dispusă orizontal și un singur „canal de reacție“ așezat vertical, în axa vasului de amestecare, așa cum se vede în figura 46.

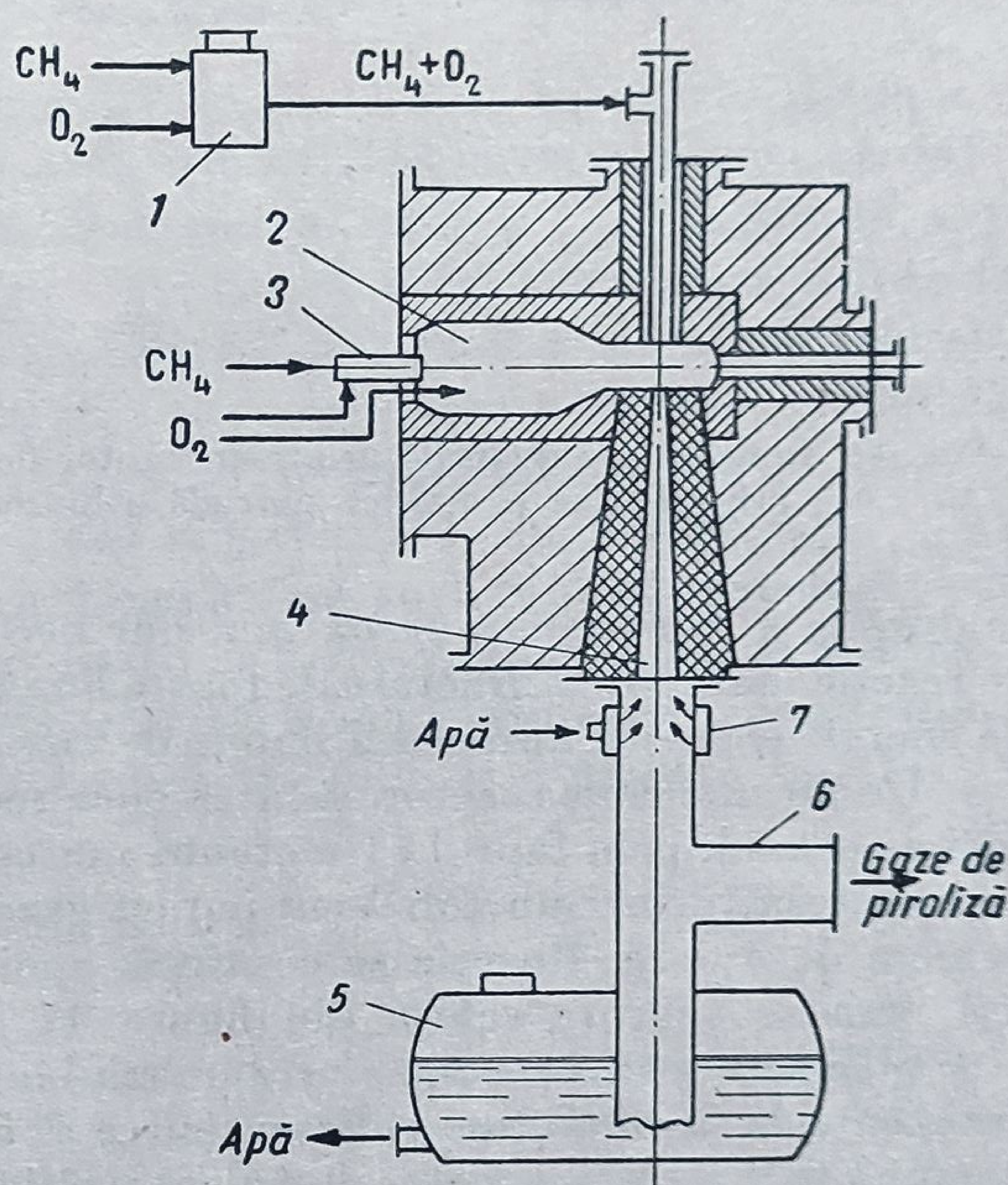


Fig. 46. Schema de principiu a reactorului cu un singur „canal“ de tip Grinenko, pentru fabricarea acetilenei prin arderea parțială a metanului: *1* — amestecător; *2* — cameră de combustie; *3* — arzător; *4* — canal de reacție; *5* — închizător hidraulic; *6* — ieșirea gazelor de piroliză; *7* — camera de „călire“.

Viteza de curgere a fluxului de gaze preîncălzite este foarte mare (300—400 m/s), funcție de temperatura de preîncălzire, iar stabilitatea flăcării

[1] Patton, Grubb, Stephenson, *Petroleum Refiner*, nr. 11 (1958), p. 180.

se asigură prin introducerea unei cantități suplimentare de oxigen direct în camera de ardere.

Reactoarele de acest tip permit, pentru același volum, productivități mai mari decît reactoarele cu mai multe canale, cum și o reducere a pierderilor de

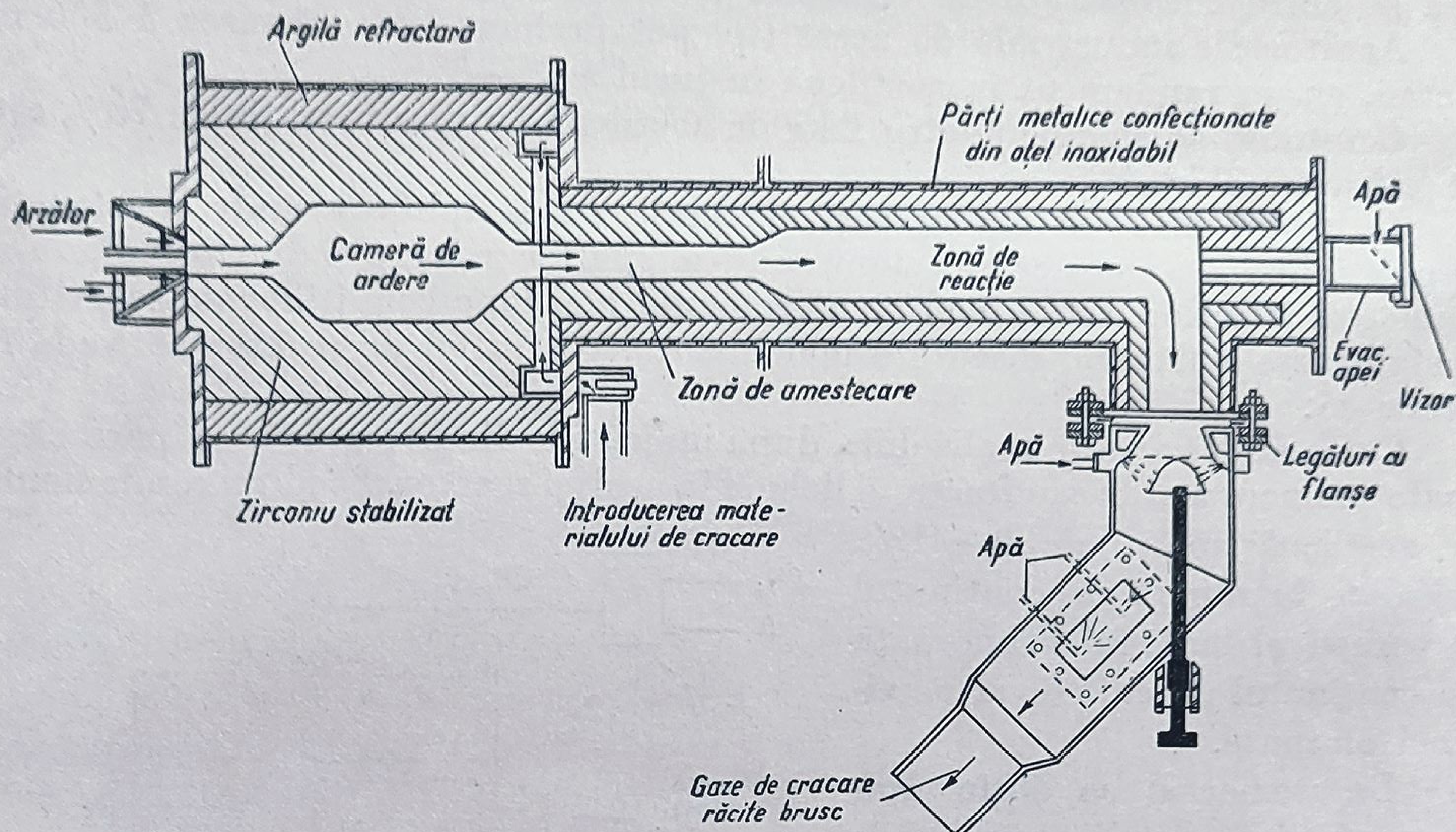


Fig. 47. Secțiune transversală printr-un cuptor de fabricare a acetilenei de tip „Eastman" prin piroliza și arderea parțială a hidrocarburilor gazoase sau lichide.

căldură și a consumului de oxigen, dar necesită pentru construcția „canalului" de reacție materiale refractare de foarte bună calitate și, de asemenea, un consum de energie electrică apreciabil impus de circulația gazelor cu viteze atît de mari.

Un alt model de reactor, de asemenea recent[1], se deosebește de precedentele, mai cu seamă, prin faptul că metanul sau celelalte hidrocarburi supuse pirolizei se amestecă (printr-un tub Venturi) cu gazele de ardere, la ieșirea acestora din camera de ardere. Reacția se continuă apoi într-o cameră de reacție tubulară, așa cum se vede în schița din figura 47.

Și în acest caz, construcția reactorului necesită materiale refractare (zirconiu) rezistente la temperaturi ridicate (circa 2 500°C). O caracteristică importantă comună tuturor procedeelor de ardere parțială este necesitatea unei automatizări complexe, atît pentru comanda operațiilor cît și pentru controlul lor.

În literatură se afirmă că în astfel de reactoare s-au obținut conversii de circa 56% în acetilenă plus etenă în cazul propanului și 58% în aceiași produși în cazul benzinelor ușoare; în cazul scăderii conversiei totale, s-ar fi putut obține conversii de circa 45% numai în acetilenă.

Rezultate comparabile s-ar fi putut obține și cu aer în loc de oxigen. De menționat încercările de introducere a hidrogenului în camera de ardere. În cazul arderii cu aer se formează, din hidrocarburi lichide, circa 0,5% acetilene

[1] G. Akin, T. Reid, R. Schröder, Chem. Eng. Progr. (1958), p. 41.

superioare, pe cînd în cazul arderii cu oxigen se formează un procent mai mare, de circa 1,5%. Aceeași creștere se remarcă și în ceea ce privește cantitatea de hidrocarburi aromatice, obținîndu-se circa 2—3% hidrocarburi aromatice care conțin circa 65% (vol.) benzen, 19% (vol.) toluen și 16% (vol.) xilen.

La evaluarea avantajelor economice ale diferitelor moduri de operare ale acestor instalații trebuie să se țină seama de posibilitățile de valorificare a tuturor produșilor principali : acetilenă, etenă, oxid de carbon și hidrogen, gaze reziduale.

Alegerea materiei prime (metan, propan, benzină, fracțiuni grele) și al modului de operare al reactorului este funcție de condițiile economice locale, de exemplu, de raportul dintre prețurile de cost ale metanului și benzinei de o parte și prețurile de cost ale acetilenei și etenei de altă parte.

Prețul de cost al acetilenei fabricate prin acest procedeu din benzină este funcție de condițiile de operare. În condiții în care se pot obține cantități duble de etenă față de acetilenă (raport C_2H_4/C_2H_2 în jurul lui 2), prețul de cost al acetilenei este cu circa 30% mai ridicat decît în condiții de operare care duc la obținerea unui raport $C_2H_4C_2H_2$ de numai 0,5[1]. Această diferență se datorește în parte diferenței de cost a utilităților, determinată de condițiile diferite de lucru în instalațiile de separare.

Costul oxigenului reprezintă circa 27% din costul de fabricație atunci cînd se lucrează cu metan și numai 19% atunci cînd se lucrează cu benzină.

Pe de altă parte, cantitatea de „gaz sinteză“ ($CO + H_2$) rezultată este apreciabil mai mare (circa 2 părți în greutate gaz de sinteză la 1 parte acetilenă) în primul caz (al metanului). În cazul utilizării benzinei, se obțin, în schimb, cantități mai mari de etenă. Posibilitățile de valorificare a gazului de sinteză tind să devină tot atît de numeroase ca acelea ale etenei (alcool, olefine, sinteze „oxo“, hidrogen pentru amoniac etc.) și vor trebui luate în considerație.

După J. Leviton și A. Lapidus[2], cel mai scăzut preț de cost al acetilenei se obține la aplicarea procedeelor de ardere parțială a metanului, pe cînd la aplicarea procedeelor de ardere parțială a benzinelor (în scopul fabricării amestecurilor $C_2H_2 + C_2H_4$) prețul acetilenei este cu circa 34—42% mai mare.

d. Separarea acetilenei din gazele de reacție

Prin procedeele descrise mai înainte se obțin amestecuri de gaze conținînd între 6 și 15% acetilenă, circa 50—70% hidrogen, restul fiind metan, oxid și bioxid de carbon și hidrocarburi superioare (etan, etilenă, diacetilenă, vinil-acetilenă).

Separarea acetilenei din aceste amestecuri se face după eliminarea componentelor acide (acid cianhidric și, în unele cazuri, urme de hidrogen sulfurat) prin spălare cu apă, prin soluții alcaline și prin trecerea peste o masă de oxizi de fier.

---

[1] P a t t o n și c o l a b., *loc. cit.*

[2] J. L e v i t o n, A. L a p i d u s, Vestnik tehniceskoi i ekonomiceskoi informații, nr. 2 (1960), pag. 42.

Acetilena se poate separa prin absorbție în dizolvanți, prin condensare sau prin distilare fracționată la temperaturi joase și la presiuni înalte[1].

În industrie se utilizează procedeul de absorbție selectivă în dizolvanți, în care acetilena este mult mai solubilă decît celelalte gaze din amestec; cel mai întrebuințat dizolvant de acest fel este apa; o selectivitate mare au însă *etilcelosolvul*[2] ($C_2H_5 — OCH_2 — CH_2OH$) și *dimetil-formamida* $HCON\ (CH_3)_2$.

Dizolvarea în apă se face după îndepărtarea componentelor cu puncte de fierbere ridicate (diacetilena, vinil- și metil-acetilenele) prin absorbție în ulei sau prin condensare la temperaturi joase. Gazul rămas este comprimat la 16—18 at și extras cu apă în turnul de absorbție cu talere (circa 60—70 talere). La ieșire, gazul nu mai conține decît 0,02—0,05% acetilenă.

Acetilena se recuperează din soluția apoasă prin destindere în patru trepte: I — de la 18 at la 2 at se obține un gaz conținînd 50% acetilenă care se recirculă; II — de la 2 at la presiunea atmosferică; III — de la presiunea atmosferică la 0,2 at; IV — de la 0,2 at la 0,05 at.

Prin destinderea de la treptele II, III și IV se obține acetilenă cu concentrația de 90—98%.

Mersul operațiilor se poate urmări în figura 48.

Separarea acetilenei de bioxidul de carbon nu se poate face prin dizolvarea în apă. Se utilizează în acest caz o spălare cu soluție de carbonat de potasiu. Din bicarbonatul de potasiu rezultat se regenerează carbonatul de potasiu. Costul acestor operații este însă apreciabil; se pare că utilizarea celosolvului este mai economică.

Pentru separarea acetilenei din gaze care conțin și bioxid de carbon (gaze de la procedee de ardere parțială) s-au utilizat în ultimii ani procedee de absorbție-desorbție în soluții apoase de dimetil-formamidă[3].

În alte procedee recente se utilizează pentru separarea acetilenei din aceleași amestecuri scheme de operații care cuprind absorbția bioxidului de carbon în alcalii, a hidrocarburilor superioare (acetilene superioare și aromatice) în metanol la temperaturi între —2 și —5°C și a acetilenei în amoniac lichid la —70°C și la presiunea atmosferică. Solubilitatea acetilenei în amoniac lichid la —70°C este de 0,15 vol. C_2H_2 (N.T.P.) la 1 vol. NH_3 liq. Separarea acetilenei din această soluție se face prin distilare sub presiune, pentru a evita cheltuielile de recomprimare a amoniacului.

---

[1] La presiune ordinară, acetilena fierbe la —82,2°C, metanul, hidrogenul, oxidul de car-
bon și azotul conținuți în amestec fierb la temperaturi mult mai joase (metanul la —161,58°C,
hidrogenul la —252,78°C), celelalte hidrocarburi superioare din amestec fierb la temperaturi
mult mai ridicate (vinilacetilena la 0,5°C, diacetilena la +10,5°C); datorită acestor
diferențe apreciabile între punctele de fierbere ale componenților amestecului, separarea
prin condensare sau prin distilare fracționată este ușor realizabilă cînd în amestec nu se
găsește bioxid de carbon, care are un punct de fierbere apropiat de al acetilenei (—78,5°C).

[2] Considerînd coeficientul de absorbție al hidrogenului în etilcelosolv egal cu 1, coefi-
cientul de absorbție al metanului este 40, al etanului 3 700, al etenei 4 100, iar al aceti-
lenei 24 000. Într-un volum de apă la 12°C și la presiunea ordinară se dizolvă 1,06 vol. ace-
tilenă, la 19,5°C se dizolvă 0,97 vol. acetilenă; 1 vol. dimetilformamidă dizolvă la 20°C și la
presiune ordinară 33,37 vol. acetilenă.
Solubilitatea în ulei mineral parafinos este 1/1 în aceleași condiții.

[3] Bixler și Coberly, Ind. Eng. Chem., vol. 45. (1953) 2596 p.

Schema de principiu a unei astfel de instalații este dată în figura 49. Procedeul are avantajul marii selectivități a amoniacului lichid ca solvent în acest caz, și a unui consum mic de energie electrică datorită economiei de comprimare a gazelor în faza de absorbție.

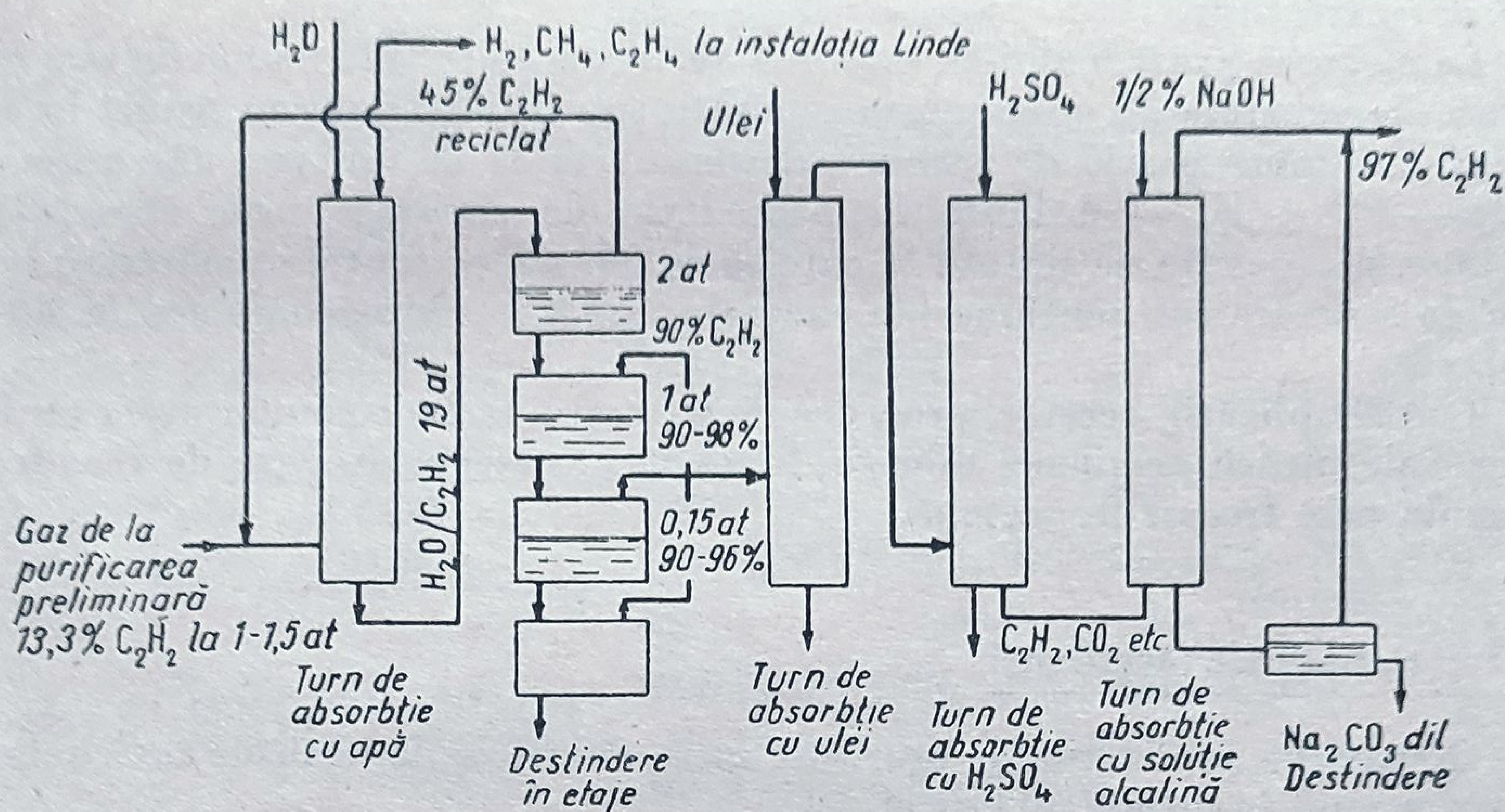


Fig. 48. Schema de principiu a unei instalații de separare și concentrare a acetilenei prin absorbție în apă și în solvenți organici.

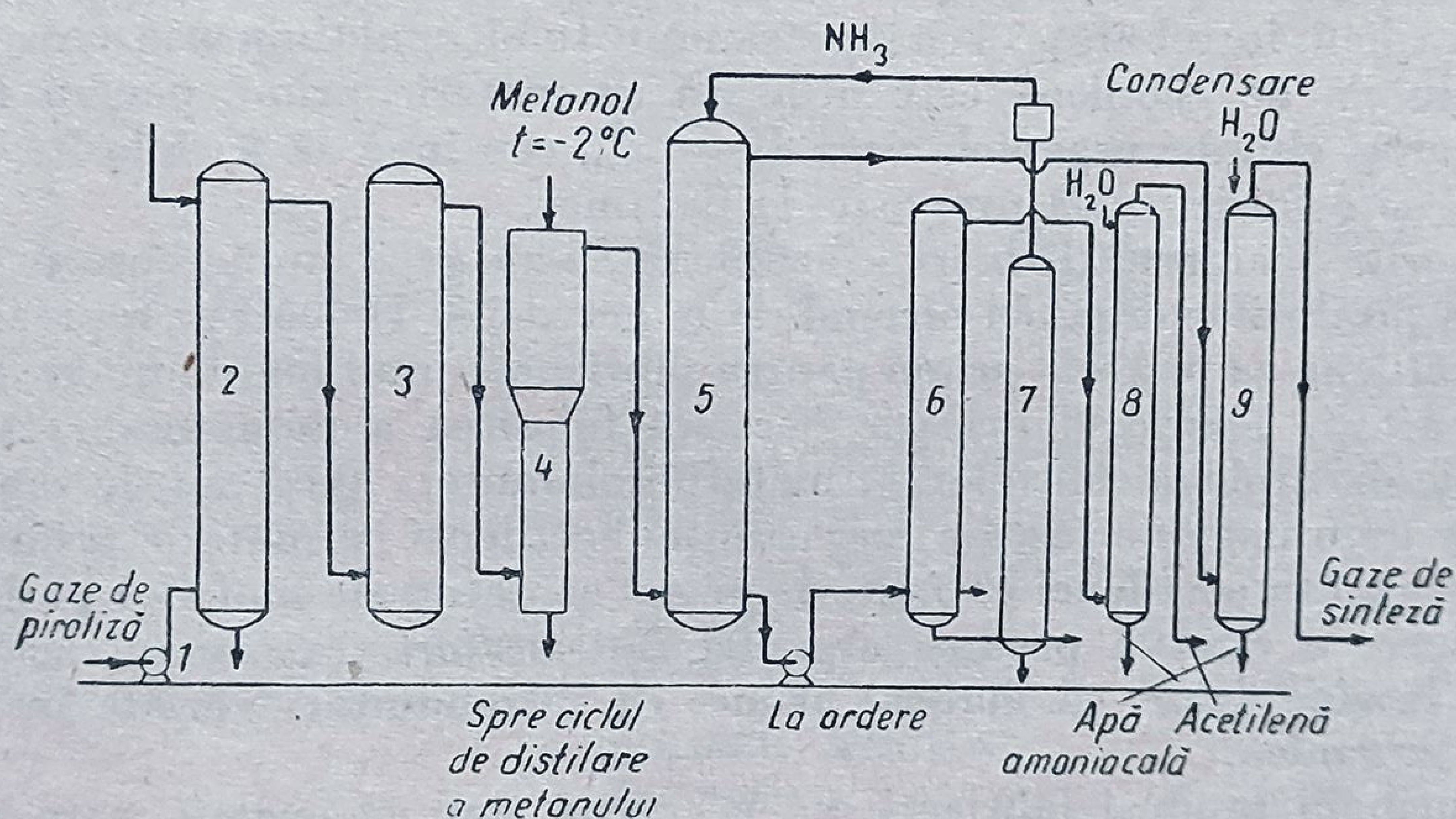


Fig. 49. Schema de principiu a unei instalații de separare și concentrare a acetilenei prin absorbție în amoniac, la $-70°C$:

1 — suflantă de gaze; *2* — scruber pentru spălare alcalină; *3* — uscător; *4* — scruber pentru spălare cu metanol; *5* — absorber; *6* — coloană de stripare; *7* — recuperator; *8* — scrubere pentru spălare cu apă.

Datele publicate asupra aplicării procedeelor de absorbție (sau hipersorbție) la separarea acetilenei din aceste amestecuri par pînă acum nesigure[1]. După

[1] F. Vatlaev, *loc. cit.*

unii autori se întîmpină dificultăţi la separarea bioxidului de carbon care are izoterme de adsorbţie apropiate de ale acetilenei şi, de asemenea, datorită tendinţei de polimerizare a acetilenelor superioare.

După alţi autori, procedeele de hipersorbţie au permis obţinerea unei acetilene de mare puritate.

La alegerea procedeului de separare va trebui să se ţină seamă de mai mulţi factori, de exemplu de economia recuperării solventului (mai cu seamă în cazul gazelor conţinînd bioxid de carbon), de posibilitatea de utilizare a gazelor reziduale — $CO + H_2$ — obţinute în procedeele de separare prin absorbţie la presiune în procedee de sinteză în care să se folosească faptul că părăsesc instalaţia de separare sub presiune (de exemplu direct la hidrogenare sau la sinteze oxo) etc.

Costul aplicării acestor procedee de separare trebuie comparat cu posibilitatea valorificării acetilenei diluate direct în amestecul de gaze de reacţie, de exemplu prin trecere în acetonă.

e. Întrebuinţările acetilenei

Repartiţia producţiei de acetilenă între diferitele domenii de întrebuinţare a variat mult în ultimii 30 de ani.

La început, o mare parte din acetilena fabricată din carbid era întrebuinţată la iluminat şi la sudura autogenă.

O fracţiune importantă din carbidul fabricat era folosită la fabricarea cianamidei de calciu, întrebuinţată ca îngrăşămînt. În ultimul timp însă, circa 30—50% din producţia de acetilenă este utilizată ca materie primă pentru fabricarea unor produşi chimici organici, circa 40—45% continuă să fie folosită la sudura autogenă şi o foarte mică proporţie la iluminat.

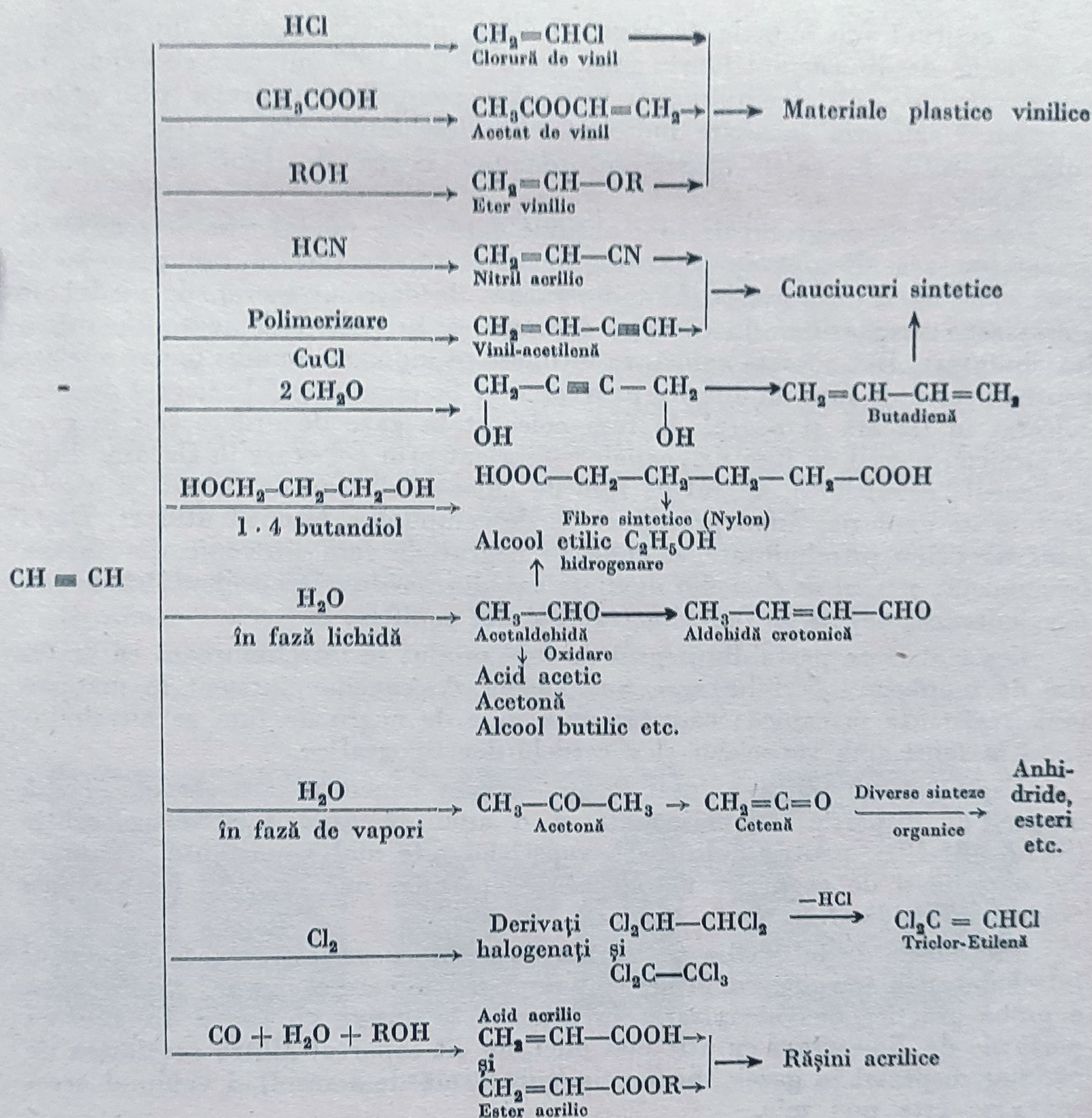
Datorită reactivităţii mari a acetilenei, s-au găsit numeroase procedee de sinteză a produşilor organici plecînd de la acetilenă. Deseori se reprezintă schematic acetilena ca materie primă pentru fabricarea unui mare număr de produşi organici finiţi, a căror fabricaţie necesită folosirea a numeroase alte materii prime (de exemplu medicamente, materii colorante). Acest fel de reprezentare nu poate da o imagine justă a importanţei acetilenei ca materie primă.

Importanţa acetilenei ca materie primă se datoreşte mai ales posibilităţilor de fabricare a cîtorva produşi organici *intermediari*, în general aciclici, care servesc, la rîndul lor, ca materii prime, cu întrebuinţări variate în industria chimică organică.

Principalii produşi fabricaţi din acetilenă sînt *monomerii*, care constituie materii prime folosite la fabricarea materialelor plastice, a fibrelor şi a cauciucurilor sintetice, *acetaldehida*, care poate servi la prepararea unui mare număr de produşi oxigenaţi : alcooli, esteri, acizi, cetone. În sfîrşit, printre ceilalţi produşi importanţi fabricaţi din acetilenă mai sînt derivaţii ei cloruraţi (tricloretenă).

O mare parte din aceşti produşi mai pot fi preparaţi şi din alte materii prime (hidrocarburi din petrol, produse de fermentaţie a cerealelor). Fabricarea lor din acetilenă este funcţie de costurile relative ale materiilor prime şi ale manoperei la un moment dat. Costul acetilenei şi alegerea procedeului de fabricaţie vor avea deci o mare importanţă. Din schema reprezentată mai departe rezultă

că principalii „monomeri“ (clorură de vinil, acetat de vinil, nitril acrilic, vinil-acetilenă, eteri vinilici) se obțin prin reacția de adiție la acetilenă a acizilor clorhidric, cianhidric, acetic, a alcoolilor, sau a ei însăși.

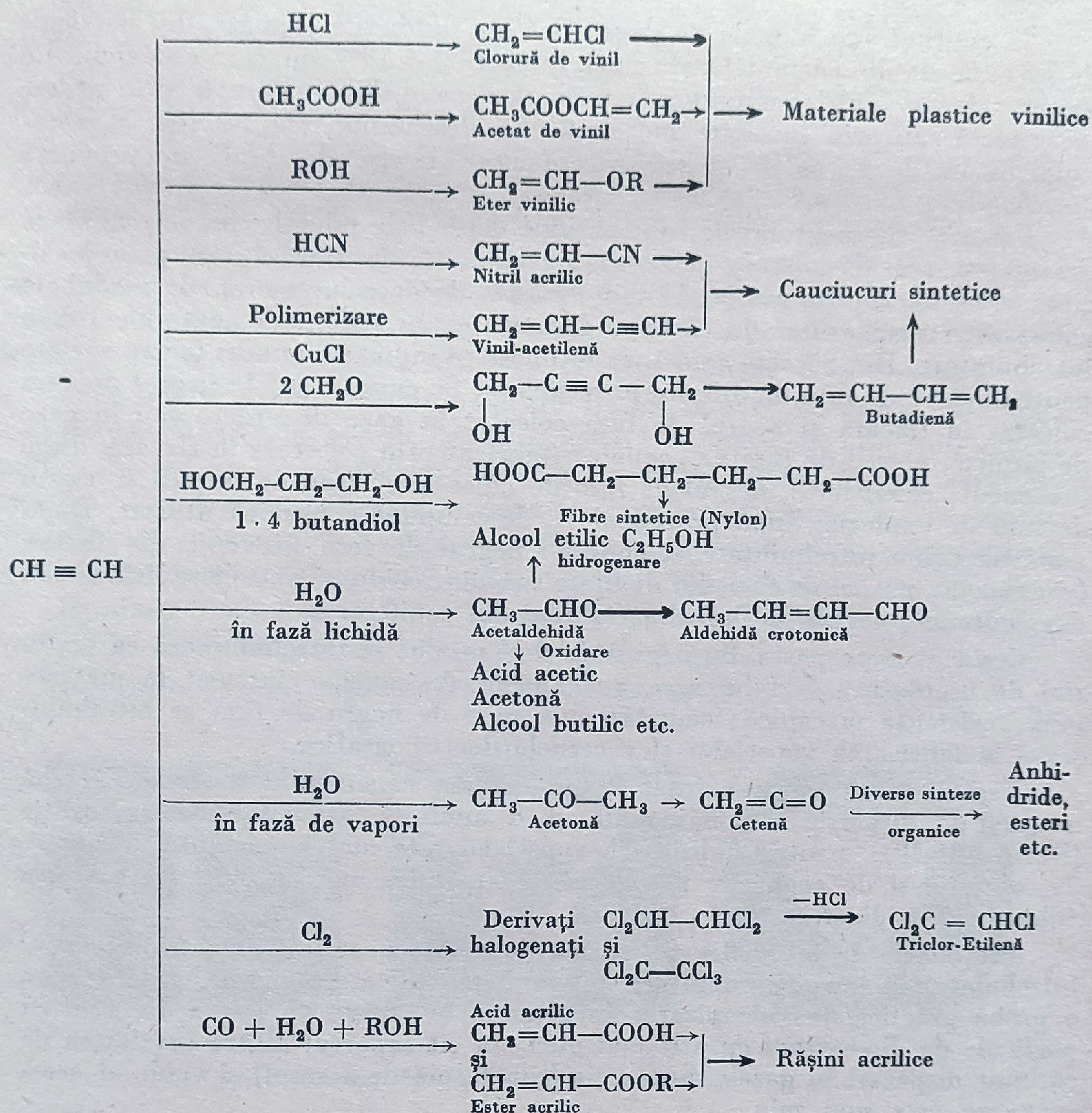


Acetaldehida se obține prin adiția apei, iar derivații clorurați prin adiția clorului (urmată sau nu de eliminare de acid clorhidric).

O reacție importantă, cu foarte numeroase aplicații industriale recente, este condensarea acetilenei cu compușii carbonilici, obținîndu-se, în cazul formaldehidei, dialcooli, care pot da mai departe diacizi, iar în cazul oxidului de carbon, acid și esteri acrilici.

Aceste reacții vor fi examinate la descrierea proceselor unitare (halogenare, hidratare, polimerizare).

că principalii „monomeri" (clorură de vinil, acetat de vinil, nitril acrilic, vinil-acetilenă, eteri vinilici) se obțin prin reacția de adiție la acetilenă a acizilor clorhidric, cianhidric, acetic, a alcoolilor, sau a ei însăși.



Acetaldehida se obține prin adiția apei, iar derivații clorurați prin adiția clorului (urmată sau nu de eliminare de acid clorhidric).

O reacție importantă, cu foarte numeroase aplicații industriale recente, este condensarea acetilenei cu compușii carbonilici, obținîndu-se, în cazul formaldehidei, dialcooli, care pot da mai departe diacizi, iar în cazul oxidului de carbon, acid și esteri acrilici.

Aceste reacții vor fi examinate la descrierea proceselor unitare (halogenare, hidratare, polimerizare).

3. FABRICAREA NEGRULUI DE FUM[1]

a. Considerații generale

Se cuprind sub numele de negru de fum pulberile formate din particule de cărbune de dimensiuni foarte mici, între 10^{-5} și 10^{-6} cm, care se depun din gazele rezultate la descompunerea termică a compușilor organici, prin ardere incompletă sau prin încălzire indirectă. La descompunerea termică a metanului în acetilenă, se formează întotdeauna negru de fum, în proporții apreciabile.

Proprietățile negrului de fum obținut depind de modul cum se realizează descompunerea termică (prin ardere incompletă, în flacără sau prin încălzirea vaporilor sau a gazelor la temperatura de descompunere), de modul de colectare a suspensiilor de cărbune formate și, în sfîrșit, de materiile prime întrebuințate. Din această cauză, se întîlnesc în industrie numiri foarte variate pentru negrul de fum de diferite proveniențe. Se cunosc astfel : negrul de fum colectat în flacără și negrul de fum colectat în gaze de ardere sau în gaze de piroliză, negrul de fum de „canale“ (fabricat prin colectare în flacără, după procedeul „canalelor“), negrul de fum de „disociere“ (sau de furnal) și negrul de fum de explozie, după procedeul de descompunere termică utilizat. După materiile prime întrebuințate, se cunosc : negrul de fum provenit din metan (și omologi), negrul de fum din distilate sau din reziduuri petroliere lichide sau din gudroane, negrul de fum din rășini și din conifere.

Cea mai mare parte din negrul de fum produs se întrebuințează ca material de umplutură la fabricarea anvelopelor de cauciuc întrucît le mărește mult rezistența mecanică; cantități mai mici de negru de fum se întrebuințează la fabricarea vopselelor și a cernelurilor tipografice.

Negrul de fum întrebuințat la prelucrarea cauciucului trebuie să aibă un grad de dispersie cît mai mare și o anumită capacitate de adsorbție (STAS 101-49); pentru fabricarea vopselelor este mai importantă o putere de colorație și de acoperire mare, ceea ce permite un conținut în compuși volatili mai ridicat.

Procedeele de fabricație țin seama de aceste necesități; pentru produsul întrebuințat la cauciuc, condițiile sînt mult mai severe și implică întotdeauna o probă practică de vulcanizare. În general, se obține un negru de fum cu particule de dimensiuni cu atît mai mici, cu cît raportul dintre cantitatea de cărbune dispersat în gazele de reacție (sub formă de aerosol) și volumul acestor gaze este mai mic.

Din punctul de vedere al calității este deci avantajos să se lucreze cu conversii mici în cărbune, restul materiei prime fiind transformată fie în gaze de ardere, fie recirculată. Controlul unei astfel de fabricații poate fi realizat în mod convenabil, prin alimentarea cu gaze reci.

Fabricarea negrului de fum de bună calitate din produse lichide presupune gazificarea lor prealabilă.

---

[1] M. Constantinescu, *Manualul inginerului chimist*, vol. 6 (1958), p. 1024. K. Gienen, Chemiker Zeitung, nr. 8 (1958), p. 257.

Descompunerea termică se poate face fie printr-un schimb de căldură direct, realizat printr-o ardere incompletă, fie printr-o încălzire indirectă (procedeu care nu se mai întrebuințează).

Arderea incompletă poate avea loc în arzătoare de gaz, de diferite tipuri, sau în cuptoare cu gaze preîncălzite.

Formarea cărbunelui are loc atît prin descompuneri termice, datorită căldurii reacțiilor exoterme de ardere a metanului (ca la procedeul de fabricație a acetilenei din metan, prin ardere incompletă), cît și prin descompunerea oxidului de carbon (format din reacția $CH_4 + {}^1/_2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$) în carbon și în bioxid de carbon, conform reacției $2CO \rightarrow C + CO_2$.

Suspensiile de cărbune formate se pot colecta chiar din flacără, prin depunerea lor pe o suprafață — de obicei metalică — intercalată în zona de ardere incompletă[1], sau din gazele de ardere, de unde pot fi colectate fie prin depunere în camere de volum mare, fie prin precipitare electrostatică.

Formarea negrului de fum în flacără are loc în zona de ardere interioară (zonă reducătoare, în miezul flăcării), izolată de exterior printr-un înveliș cald de bioxid de carbon incolor; arderea are loc în măsura în care aerul exterior difuzează prin acest înveliș. Zona intermediară, luminoasă, se datorește incandescenței particulelor solide de carbon. În această zonă se mai găsesc și următoarele gaze: CH_4, C_2H_6, CO_2, CO, H_2, N_2 și N_2O.

Grosimea flăcării și distanța la care începe să se formeze negrul de fum variază în mică măsură cu viteza de curgere a gazului.

În figura 50 sînt reprezentate diferite forme de flăcări.

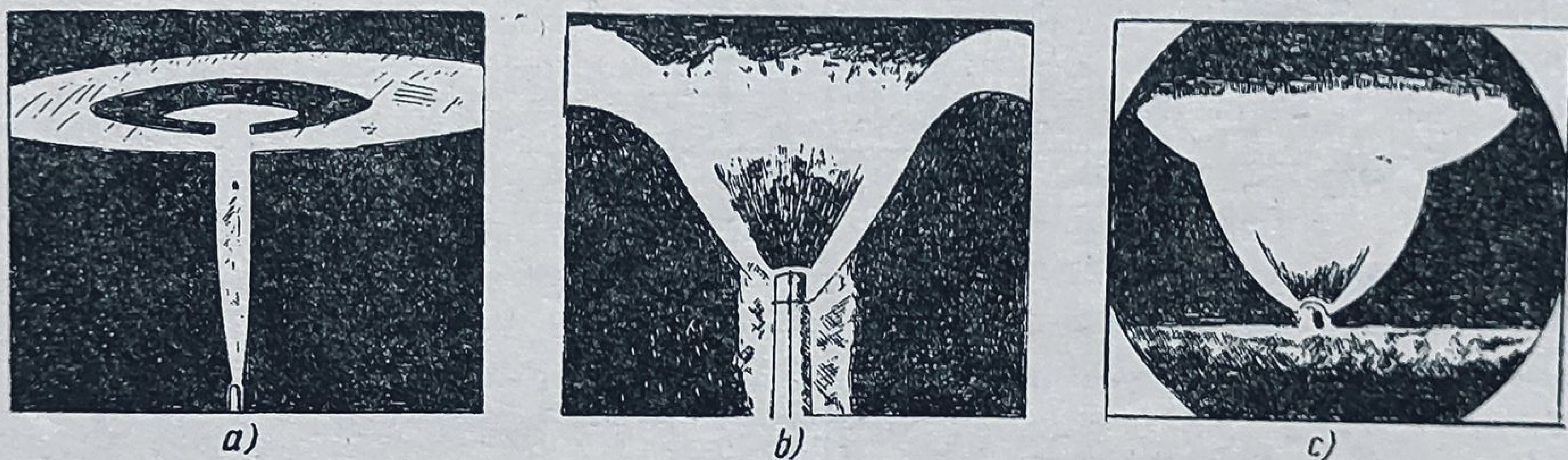


Fig. 50. Diferite forme de flăcări.

Randamentul și dimensiunea suspensiilor de cărbune depind în mare măsură de mărimea și de forma flăcării, care poate fi modificată după modelul arzătorului.

Flacăra rotundă turtită din *a* este foarte sensibilă la variația de presiune și permite fabricarea unui negru de fum întrebuințat pentru cerneluri;

---

[1] Aceste procedee se numesc, în literatura de specialitate, „procedee de ardere incompletă, cu șoc".

flacăra reprezentată în *b* dă particule foarte fine, dar randamente mici, iar flacăra reprezentată în *c* dă randamente bune, dar particule mari. Comparațiile acestea sînt valabile, numai cînd toate celelalte condiții sînt identice.

Repartiția acestor zone și a temperaturilor respective, în cazul unei flăcări de formă obișnuită, este reprezentată în figura 50.

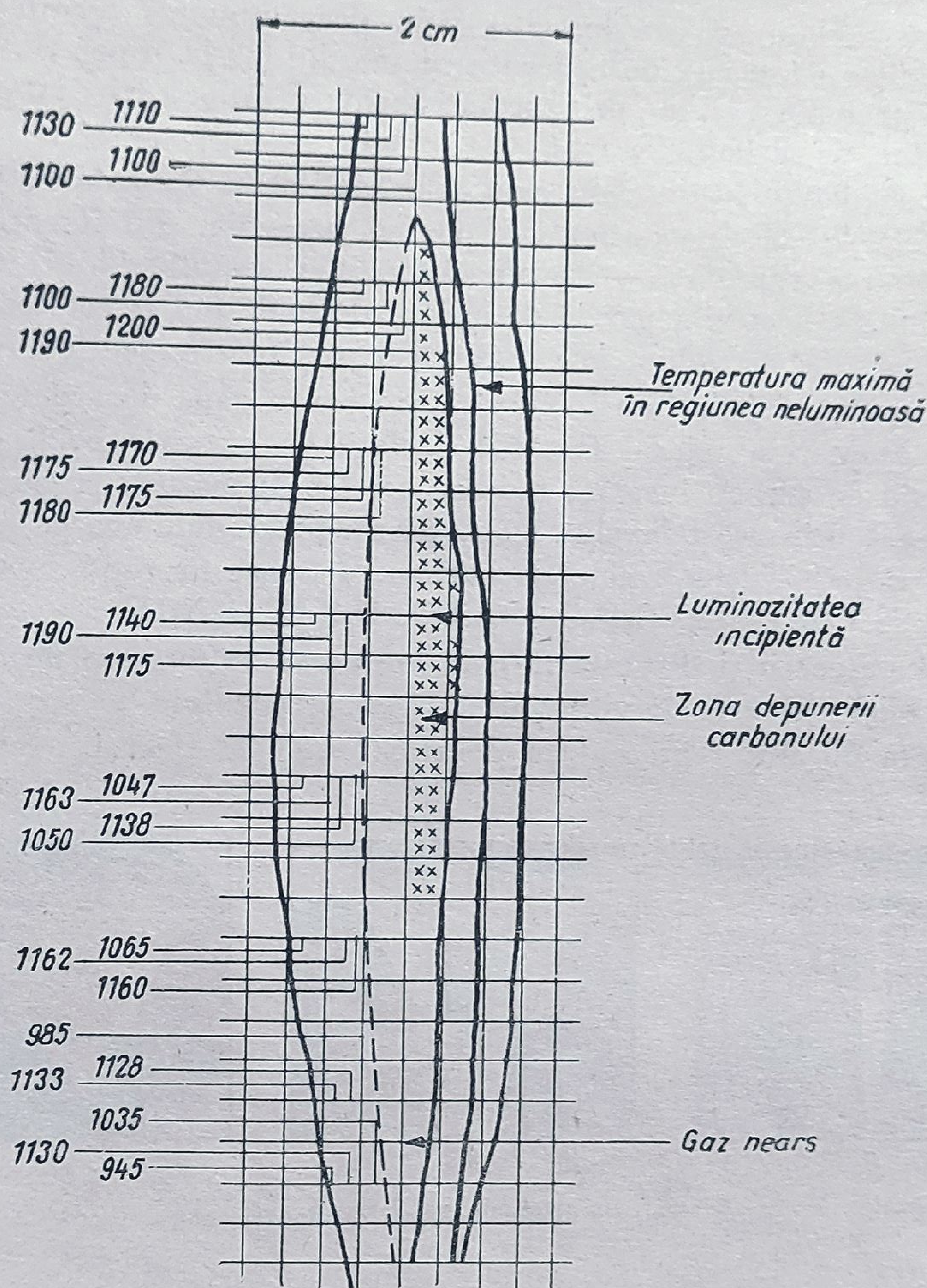


Fig. 51. Repartiția zonelor de ardere și a temperaturilor respective în cazul unei flăcări de formă obișnuită.

Valoarea optimă a raportului dintre suprafața totală de ardere și volumul de gaz, respectiv randamentul și calitatea produsului obținut depind și de compoziția, presiunea și temperatura gazului, umiditatea, presiunea și temperatura atmosferică, forma și manipularea suprafețelor metalice de depunere.

Intercalarea unei suprafețe metalice în zona de ardere incompletă din flacără provoacă depunerea și răcirea suspensiilor de carbon formate, astfel

încît nu mai au loc fenomene de oxidare și de aglomerare de particule, datorite unei perioade lungi de încălzire.

Pe de altă parte, suprafața metalică menține totuși cărbunele la o temperatură suficient de înaltă pentru a volatiliza substanțele organice reziduale. Temperatura optimă pentru aceste două scopuri este în jurul a 500°C.

Procedeul de fabricare a negrului de fum prin disocierea termică a metanului în cuptoare este analog cu procedeul de fabricare a acetilenei prin combustia incompletă a metanului, descris în capitolul precedent.

În acest caz însă arderea se face cu aer (și nu cu oxigen, ca la fabricarea acetilenei), iar concentrația metanului în amestecul de gaze variază în jurul a 20% (față de 60% la fabricarea acetilenei, raportul O_2/CH_4 fiind de circa 0,48 față de 0,66); în sfîrșit, timpul de contact este mai lung, pentru a favoriza reacția (mai înceată) de formare a carbonului.

Negrul de fum fabricat prin acest procedeu este cunoscut în comerț sub numele de negru de fum de „disociere" (în țara noastră: „metanex").

Negrul de fum de explozie se fabrică inițiind, cu o scînteie electrică, descompunerea acetilenei, în prealabil comprimată la circa 2 at[1]. De asemenea, se pot aplica și la acetilenă procedeele de ardere incompletă în flacără sau în cuptor. Conducerea acestor fabricații necesită însă precauții speciale (controlul riguros al amestecului de gaze), pentru evitarea accidentelor. Metoda cea mai răspîndită în industrie, în timpul din urmă, pare să fie descompunerea termică prin încălzire indirectă la 800°C; reacția exotermă de descompunere a acetilenei permite o mare economie de energie calorică. Datorită faptului că acetilena conține un procent foarte mare de carbon (94,24%), se obține un negru de fum de mare puritate (peste 99%).

Fabricarea negrului de fum întrebuințat ca pigment pentru diferiți coloranți se face, în general, prin colectarea suspensiilor din gazele obținute prin arderea incompletă a fracțiunilor de petrol lichide sau a lemnelor de conifere.

Calitatea negrului de fum astfel obținut este foarte diferită de aceea a produsului colectat direct în flacără sau a produsului obținut prin încălzire indirectă (cracare), fapt care se datorește, între altele, gradului de dispersie mic și unui conținut mai mare în substanțe volatile.

Pentru a obține pulberi de cărbune cu nuanțe variate, utilizate în pictură (negru cu reflexe albastre, cenușii sau brune), se aplică procedeul de calcinare, în absența aerului, a diferite materii organice, ca: oase animale, sîmburi de fructe, deșeuri de plută, de fildeș etc.

b. Procedee industriale

1) *Procedeul „canalelor"*. Cea mai mare parte din producția de negru de fum (aproape 90%) este întrebuințată la fabricarea cauciucului. Pentru a obține un produs cît mai potrivit acestui scop, se aplică de cele mai multe ori procedeul de fabricație prin ardere incompletă a metanului și colectarea, în flacără, a negrului de fum format. Dispozitivele de colectare în flacără, folosite în industrie, se deosebesc prin formă, mărime, suprafață, prin viteza

---

[1] M. Constantinescu, *Manualul inginerului chimist*, loc. cit.

şi felul mişcării lor; printre cele mai cunoscute sînt: bare de oţel în formă de U (canale), care execută o mişcare de du-te-vino, şi discuri sau cilindri rotativi. Cel mai întrebuinţat este procedeul canalelor (după numele dispozitivelor de colectare); o mare parte din instalaţiile existente lucrează după acest procedeu.

O fabrică de negru de fum de canale se compune dintr-un număr mare (circa 40—60) de unităţi elementare, numite case de ardere. O casă de ardere este constituită dintr-o cameră din tablă de oţel de circa 30—40 m lungime, 3—4 m lăţime şi 3—4 m înălţime, avînd deschideri laterale reglabile de admisie a aerului şi un coş de evacuare a gazelor de ardere.

Dispozitivul de ardere după procedeul canalelor este reprezentat în figura 52[1].

Elementele principale sînt: un număr de 20—30 de arzătoare, pe care sînt montate circa 2 000—3 000 de becuri de steatit, o serie de bare de oţel în formă de U (canalele) care, montate pe rotile, pot executa o mişcare înceată (circa 1 cm/s) de du-te-vino de-a lungul unor şine laterale, un dispozitiv de colectare compus din cuţite răzuitoare, din cutii colectoare şi din transportoare mecanice elicoidale.

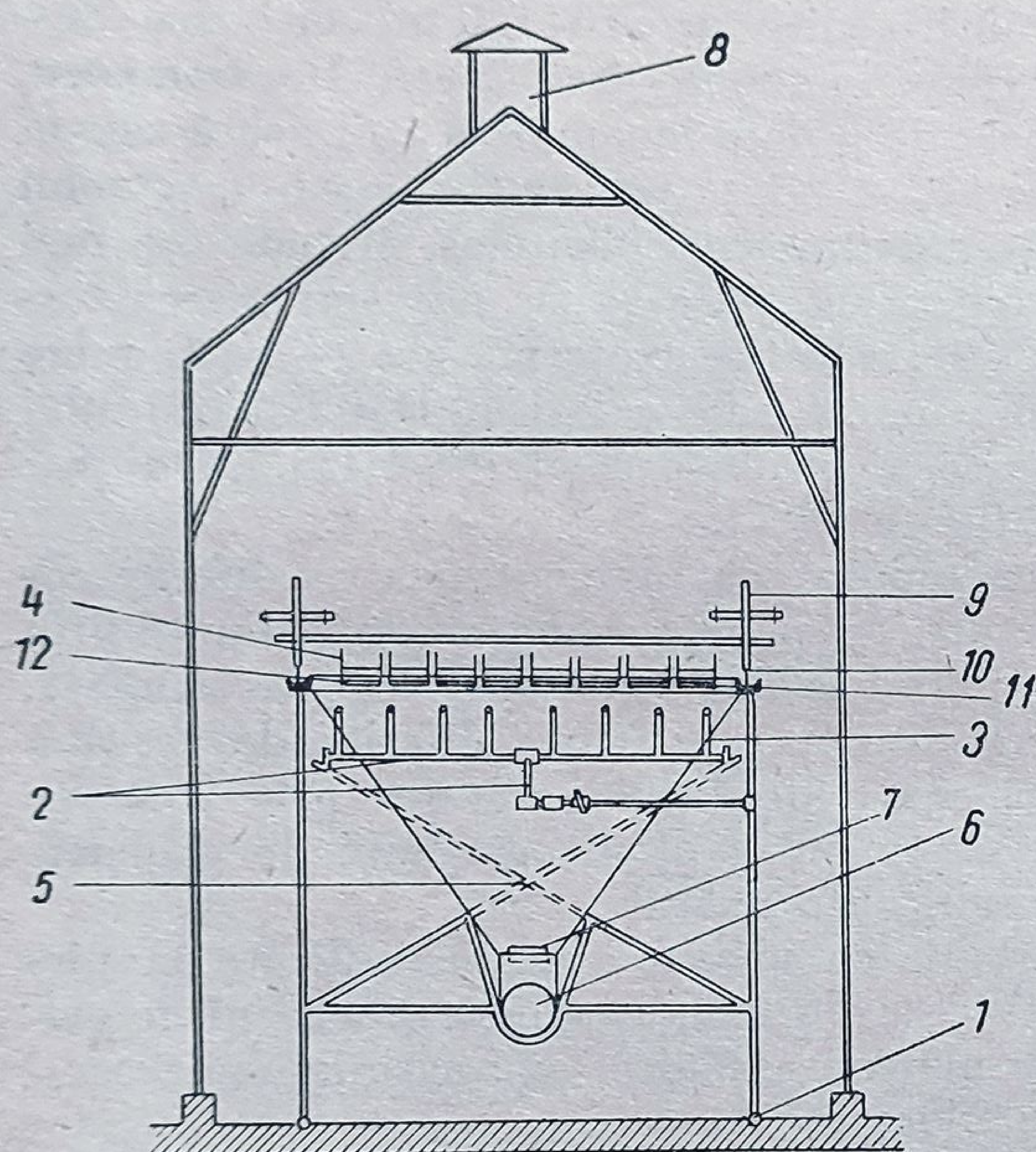


Fig. 52. Instalaţie de negru de fum după procedeul canalelor:

1 — conductă de gaz; 2 — arzătoare; 3 — becuri de steatit; 4 — masă de depunere; 5 — cutie colectoare; 6, 7 — transportor; 8 — gaze de ardere; 9 — cărucior suport; 10 — şine; 11, 12 — cuţite răzuitoare.

Flăcările cu suprafaţă mare, formate de diferite tipuri de becuri, sînt proiectate pe canale şi constituie, cu flăcările vecine, o zonă continuă de ardere incompletă, în interiorul căreia se află o suprafaţă mai rece, mobilă, pe care se depune negrul de fum format.

Alimentarea arzătoarelor se face dintr-un gazometru, la presiune cît mai constantă, prin conducte de mare capacitate. O casă de ardere consumă 200 — 300 m³ metan pe oră, pentru a da 3 — 6 kg negru de fum pe oră.

Produsul colectat este supus unor operaţii de selecţionare (cernere prin site sau separare, pe baza greutăţii specifice, într-un curent de aer), pentru eliminarea particulelor eterogene („gritul") şi apoi este comprimat şi ambalat, în mod analog cu produsul fabricat prin procedeul

[1] După M. Constantinescu, Revista Chimie A.S.I.T., vol. I, nr. 1 (1950), p. 14.

de disociere. Impuritățile de fier, provenind din instalație, sînt îndepărtate într-un separator magnetic.

Prin procedeul canalelor se pot obține 16—30 g negru de fum la un metru cub de metan, ceea ce reprezintă un randament foarte mic, de 3 pînă la 5% (teoretic ar trebui să se obțină 533 g la 1 m³).

De aceea, cu toate calitățile excepționale ale negrului de fum obținut prin acest procedeu, se aplică din ce în ce mai mult procedeul de disociere, care dă un produs mai puțin bun, dar randamente mai mari.

2) *Procedeul de disociere (negru de fum de furnal).* Acest procedeu se aplică pe scară din ce în ce mai mare, atît la gaze naturale, cît și la fracțiuni lichide; rezultatele obținute în ultimul timp au permis înlocuirea unei cantități din ce în ce mai mari de negru de fum de canale, cu negru de fum de furnal.

Procedeul constă în arderea incompletă, în spații închise, a unui amestec de hidrocarburi și de aer, în condiții bine controlate de turbulență maximă, analoge acelora de la fabricarea acetilenei din metan.

Cuptorul, mai simplu, este de oțel, căptușit cu material refractar și are o formă cilindrică; gazele de ardere și negrul de fum format trec apoi într-o cameră de oțel, pentru răcirea cu apă. Reglarea automată a debitelor de aer și a hidrocarburilor este foarte importantă pentru menținerea calității uniforme a produsului. În figura 53 este reprezentată o instalație de negru de fum de disociere, în care se pot prelucra și fracțiuni lichide.

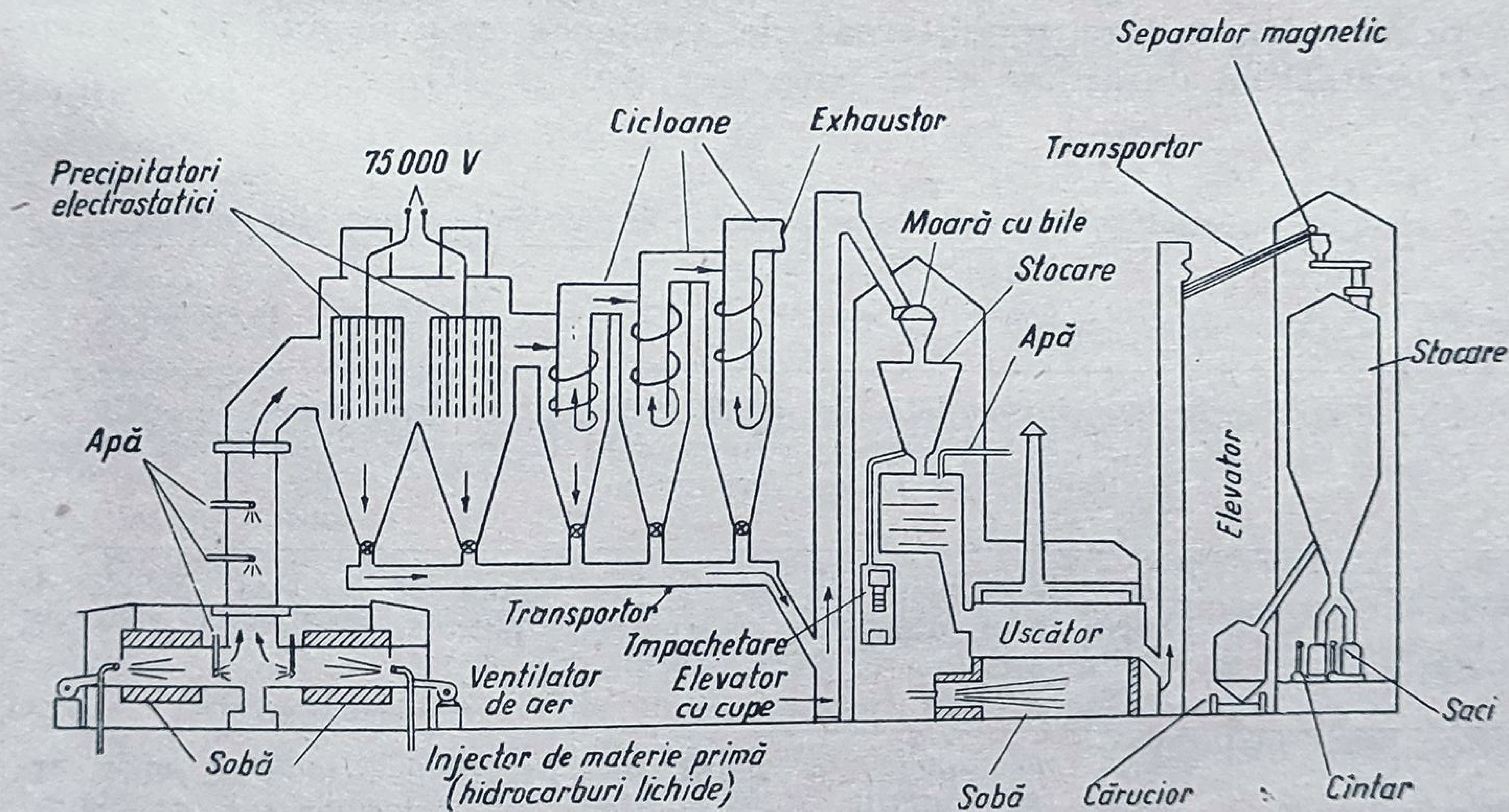


Fig. 53. Instalație de negru de fum de disociere.

Este de remarcat, în special, modul de separare și de prelucrare a negrului de fum format în cuptor. Separarea suspensiilor de negru de fum din gazele de disociere se face prin precipitare electrostatică, în camere conținînd două grupuri de electrozi, între care există o diferență de potențial unidirecțională de circa 75 000 V. După această separare, urmează trei cicloane, care separă particulele mai mari și le evacuează mecanic, împreună cu primele. Operațiile

următoare servesc la transformarea produsului într-un produs cu densitate și duritate mai mare, prin pulverizare într-o moară cu bile, prin granulare și prin separare magnetică a impurităților de fier.

În procedeul de disociere, se obține un randament mult mai mare (circa 25—35%) decît în procedeul canalelor: circa 140—160 g/m^3 metan. Particulele de negru de fum obținute sînt însă mult mai mari (10^{-5} cm față de 10^{-6} cm).

3) *Alte procedee.* Fabricarea negrului de fum întrebuințat numai ca pigment (negru de lampă, negru de flacără, funingine) se face de asemenea prin arderea incompletă, în spații închise, a unor materii prime lichide sau solide, vegetale sau minerale. În acest caz, arderea are loc în condiții de turbulență joasă, relativ necontrolată, și urmată de admiterea aerului pentru oxidarea negrului de fum format. Colectarea suspensiilor de cărbune se face prin depunere într-o serie de camere de colectare cu șicane, de volum mare, unde particulele cele mai mari se depun în primele camere, iar cele mai mici în ultimele.

Există o mare varietate de instalații, atît în ce privește construcția camerelor de ardere (care pot fi de oțel sau de cărămidă), cît și în ce privește tipul camerelor de colectare cu șicane.

Diversitatea nuanțelor, puterea de colorare și densitatea produșilor obținuți, cum și randamentul fabricației, depind de un mare număr de factori, dintre care cei mai importanți sînt: natura materiei prime, raportul aer/materia primă, temperatura, umiditatea; de asemenea, mai depind de caracteristicile instalației de ardere și de colectare (tabela 21).

Tabela 21

Caracteristicile principale ale diferitelor procedee de fabricație a negrului de fum

Procedeu	Caracteristici generale	Materii prime și randament
Canale	Ardere incompletă în spații deschise și colectarea suspensiilor în flacără, pe o suprafață metalică răcită	Metan (randament 3—5%) Hidrocarburi superioare lichide
Disociere (Furnal)	Ardere incompletă în spații închise, în condiții bine controlate de amestecare la mare turbulență	Metan și fracțiuni lichide de petrol; randament 25—35%
Negru de lampă	Ardere incompletă în spații închise, în condiții relativ puțin controlate de amestecare la mică turbulență	Fracțiuni lichide și solide, reziduuri, gudroane; randament 35—45%
Termic	Descompunere termică (de hidrocarburi) în spații închise, pe suprafețe refractare, în absența aerului. Reacție endotermă	Fracțiuni lichide și reziduuri; randament circa 30%
Explozie	Descompunere termică (exotermă) a acetilenei la temperaturi ridicate	Acetilenă

c. Proprietățile și utilizările negrului de fum

Calitatea negrului de fum, în raport cu diferitele întrebuințări industriale, este determinată de următoarele caracteristici principale : suprafața specifică, structura cărbunelui din care sînt formate aceste particule (aranjarea spațială a atomilor de carbon, unul față de altul) și *p*H-ul extractului apos.

Suprafața specifică determină culoarea, puterea de colorare, adsorbția în general și rezistența la tracțiune a cauciucului la care s-a utilizat ca umplutură.

Structura[1] influențează atît absorbția, consistența cauciucului, a cernelurilor și a vopselelor, cît și proprietățile electrice. *p*H-ul extractului apos dă indicații asupra capacității de adsorbție a apei și a compușilor organici.

Proprietățile negrului de fum variază deci cu mărimea particulelor elementare, cu gradul și cu tipul aglomeratelor formate din aceste particule și cu natura fizică a suprafeței lor.

Caracterizarea analitică a produselor industriale se face prin determinarea adsorbției de difenil-guanidină[2] sau de tetraclorură de carbon (în funcție, în oarecare măsură, de mărimea suprafeței specifice și de structură), prin determinarea *p*H-ului extractului apos, a volumului specific aparent, a conținutului în materii volatile, a cenușii, a culorii și a puterii de colorare etc., cum și printr-o serie de probe practice.

Întrebuințări. Industria de negru de fum s-a dezvoltat, într-o primă fază, datorită cerințelor de cerneluri tipografice și, în a doua fază, pe scară mult mai mare, datorită întrebuințării la prelucrarea cauciucului.

Adăugarea de 30—50% negru de fum în cauciucul utilizat la fabricarea anvelopelor de automobil le mărește rezistența de 2—3 ori (durează 50 000—60 000 km în loc de 15 000—20 000 km).

De aceea, cea mai mare parte din producția de negru de fum se consumă la prelucrarea cauciucului.

Restul producției (în jurul a 10%) are un mare număr de utilizări diferite : cerneluri de tipar, vopsele, lacuri, hîrtie de copiat, creioane, materiale plastice, mase izolante, electrozi etc.

Puterea de colorare este cu atît mai mare, cu cît dimensiunea particulelor este mai mică; astfel, negrul de fum de canale sau negrul de fum de disociere, avînd o putere de colorare de 4—10 ori mai mare decît negrul de lampă, sînt întrebuințate din ce în ce mai mult în locul acestuia.

Pentru tipărirea a 40 000 pagini de ziar (circa 10 000 m^2) este suficient un singur kilogram de negru de fum.

---

[1] Afară de cele două forme alotropice ale carbonului, reprezentate prin diamant și prin grafit, se mai obțin, prin descompunerea termică a combinațiilor organice, diferite forme de carbon, care au rețele cristaline analoge grafitului (straturi paralele hexagonale plane), în care însă așezarea hexagoanelor plane unele față de altele este dezordonată, păstrîndu-se simetria numai în două dimensiuni și nu în trei, ca la grafit. Structura negrului de fum obținut prin diferitele procedee, descrise mai sus, variază cu acest grad de „dezordine", cum s-a stabilit prin studiul spectrelor X și al observațiilor cu microscopul electronic.

[2] Se măsoară cantitatea reținută de negrul de fum dintr-o soluție alcoolică de difenil-guanidină $[(C_6H_5NH)_2C{=}NH]$.

Negrul de fum de disociere poate fi întrebuințat numai la unele mașini tipografice plane, care funcționează cu viteză mică.

Se cunosc circa 20 de nuanțe comerciale de negru de fum întrebuințat ca pigment : astfel, negrul de lampă are reflexe albastre, pe cînd negrul de canale are reflexe roșietice. Diferitele categorii de negru de fum[1] dau majoritatea pigmenților de culoare neagră. Celelalte produse, care conțin suspensii de cărbune obținute prin calcinarea altor compuși organici, conțin procente apreciabile de compuși minerali.

Negrul de acetilenă se întrebuințează mai ales la construcția bateriilor uscate, fiind folosit ca depolarizant, împreună cu piroluzita, ca adsorbant pentru electroliții lichizi și, în general, în industria electrotehnică.

---

[1] Pigmenți minerali de culoare neagră sînt negru de manganez și magnetită, care se întrebuințează mult mai puțin.

CAPITOLUL IV

OXIDAREA [1]

1. CONSIDERAȚII TEORETICE

În cadrul proceselor de oxidare aplicate în tehnologia chimică organică și în tehnologia petrochimică, se pot grupa o serie de reacții foarte variate, prin care se introduce oxigen în moleculă sau se elimină din moleculă unul sau mai mulți atomi de hidrogen, sau alte elemente electropozitive.

Reacțiile de oxidare cele mai des întîlnite sînt arderile. În industria chimică se aplică însă reacțiile de oxidare incompletă, care permit separarea unei serii de compuși intermediari.

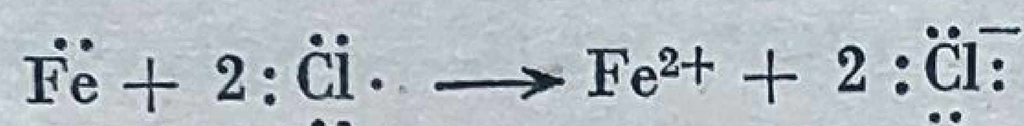
În modul de reprezentare electrochimic, reacțiile de oxidare au loc în urma unor pierderi de electroni, agenții oxidanți fiind „acceptori" de electroni.

Un exemplu clasic sînt reacțiile de tipul :



$$Fe^{++} \underset{\text{reducere}}{\overset{\text{oxidare}}{\rightleftarrows}} Fe^{+++} + e.$$

După criteriul acesta, privind sensul transferului de electroni, sînt considerate reacții de oxidare și reacțiile fierului cu alte elemente electronegative, în afară de oxigen, ca de exemplu :



$$\ddot{Fe} + 2 :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \longrightarrow Fe^{2+} + 2 :\ddot{\underset{..}{Cl}}:^{-}$$

Întrucît însă, în majoritatea compușilor organici covalenți, fiecare atom este înconjurat de straturi electronice complete, este foarte dificil să se

---

[1] F. Broich, *Reacții de oxidare în Petrochimie*, Chem, Ing. Techn. (1962), p. 45.
W. Waters, *Chimia radicalilor liberi*, Oxford Claredon Press (1948);
F. Asinger, *Chimia și tehnologia hidrocarburilor parafinice*, vol. I, Akademie-Verlag, Berlin (1956);
I. Stern, *Mecanismul oxidării hidrocarburilor în fază gazoasă*, Edit. Acad. de Științe U.R.S.S., Moscova (1960);
F. Asinger, *loc. cit.*, vol. II;
B. Lewis, G. V. Elbe, în *Chimia hidrocarburilor din petrol*, *loc. cit.*, vol. 2 (1954), p. 277;
W. Vaughan, F. Rust, *ibid*, p. 309;
P. Groggins, *Procese unitare în sinteza organică*, Mc Braw Hill, Londra (1958), p. 486;
J. C. Bălăceanu, A. V. Tiggelen, Rev. Inst. Fr. du Pétrole, tom. XVII (1962), p. 1003; *ibid.*, tom. XI (1962), p. 1373.

evalueze nivelul lor de oxidare altfel decît luînd drept referință conținutul lor în hidrogen sau în oxigen.

Radicalii și atomii liberi pot (în afară de atomii liberi de hidrogen și de atomii metalelor de tipul sodiului) să extragă electroni, comportîndu-se deci ca agenți oxidanți.

În unele procese de oxidare, catalizate de metale care pot avea mai multe stări de valență, reacțiile de transfer de electroni determină apariția de produși intermediari cu caracter atît ionic, cît și radicalic :

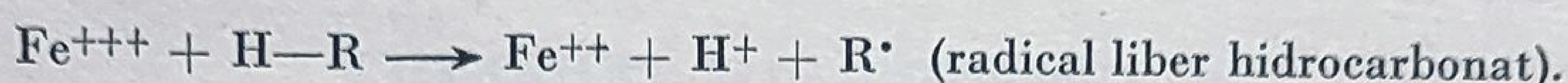


$$Fe^{++} + H—O—O—H \longrightarrow Fe^{+++} + HO^{\cdot} + HO^{-}$$



$$Fe^{++} + HO^{\cdot} \longrightarrow Fe^{+++} + HO^{-}$$

Reacții înlănțuite, de tipul acesta, apar în procesul de dehidrogenare catalitică :



$$Fe^{+++} + H—R \longrightarrow Fe^{++} + H^{+} + R^{\cdot} \text{ (radical liber hidrocarbonat).}$$

Astfel, de exemplu, oxidarea formaldehidei cu apă oxigenată în soluție bazică poate fi reprezentată prin următoarea succesiune de reacții :



$$H_2O_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2\ HO^{-}$$



$$CH_2O + 3\ HO^{-} \longrightarrow HCOO^{-} + 2\ H_2O + 2e^{-}.$$

Acest mod de reprezentare nu poate fi însă aplicat la combinații neionizate (în stare gazoasă sau în dizolvanți nepolari), întrucît nu se poate admite existența unor ioni C^{++++} în reacțiile de oxidare ale carbonului.

Produșii oxigenați se obțin, de asemenea, pe cale indirectă, în urma unei succesiuni de reacții diferite (esterificare, halogenare, hidroliză).

Introducerea oxigenului în moleculă poate fi însoțită, uneori, de reacții secundare de dehidrogenare, de rupere a legăturilor dintre atomii de carbon, sau de condensare, cu formare eventuală de bioxid de carbon și de apă. Prin oxidarea incompletă a metanului se obține alcool metilic, după reacția :



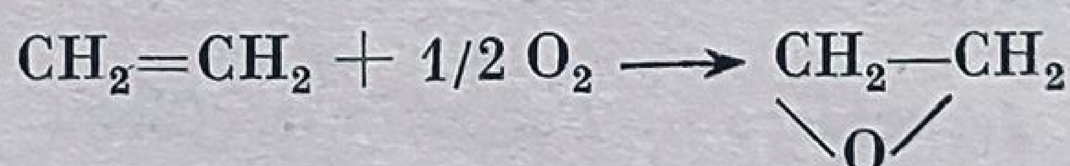
$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3OH.$$

De asemenea, oxidarea acetaldehidei la acid acetic are loc după ecuația :

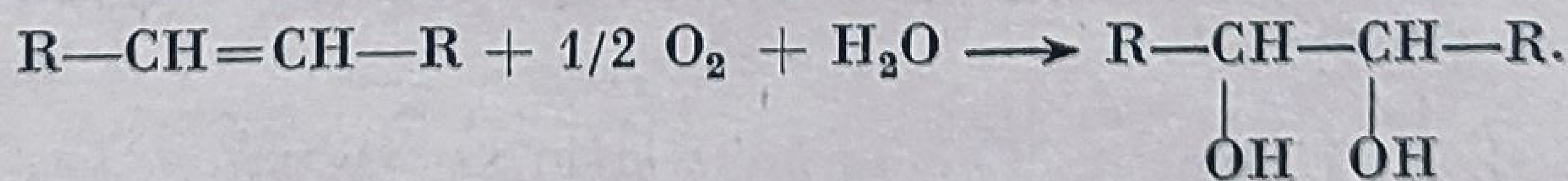


$$CH_3—CHO + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_3—COOH.$$

Prin oxidarea directă a olefinelor se formează, în unele cazuri (în faza gazoasă), oxizi, ca în cazul etenei :



pe cînd în alte cazuri (în fază apoasă) se formează glicoli, după reacția generală :



Oxidarea incompletă a metanului poate avea loc și cu eliminarea simultană a doi atomi de hidrogen și cu formarea de formaldehidă, după reacția :



$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

sau cu formare de oxid de carbon şi de hidrogen (gaz de sinteză), după reacţia :



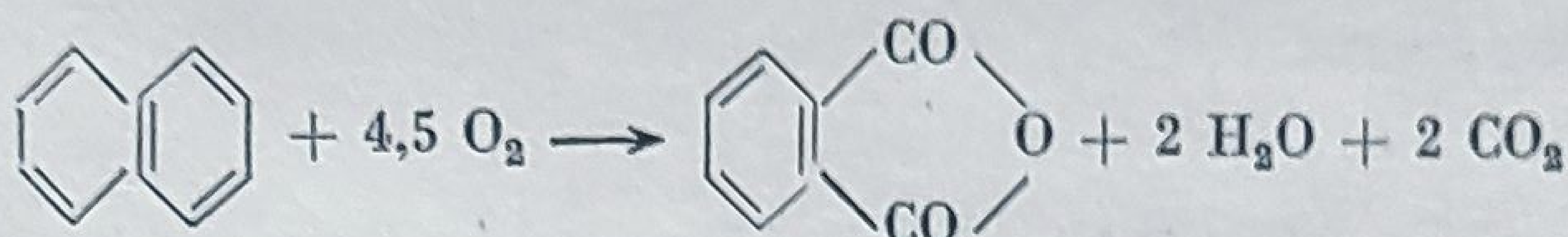
$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

Metanul poate fi însă oxidat la oxid de carbon şi în urma unei reacţii de descompunere cu vapori de apă, după schema :



$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

Oxidarea incompletă a naftalinei produce anhidrida ftalică, prin eliminarea a patru atomi de hidrogen şi a doi atomi de carbon :



Se consideră reacţii de oxidare şi reacţiile în care nu are loc introducerea de oxigen în moleculă, ci numai eliminarea de atomi electropozitivi; aceasta se poate face cu sau fără intervenţia oxigenului; cînd această reacţie se aplică compuşilor oxigenaţi, se obţin produşi de reacţie cu un conţinut procentual în oxigen mai mare.

Astfel, alcoolul metilic poate fi dehidrogenat (endoterm) în formaldehidă :



$$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$$

Această reacţie poate avea loc şi în urma unei oxidări parţiale (exoterme) :



$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

Oxidarea benzenului poate fi condusă astfel încît să rezulte un produs de condensare (bifenil) care nu conţine oxigen :



$$2C_6H_6 + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_6H_5 - C_6H_5 + H_2O$$

Obiectul principal al acestui capitol îl formează însă procesele de oxidare, care duc la formarea de produşi oxigenaţi de importanţă industrială. În continuarea capitolului propriu-zis de oxidare se vor trata însă şi alte procedee de fabricaţie a derivaţilor oxigenaţi legate de acesta : hidratare (directă sau indirectă), esterificare etc.

a. Termodinamica reacţiilor de oxidare

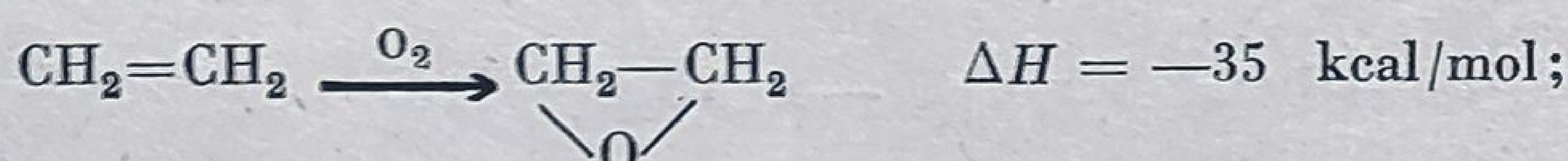
Se vor discuta din acest punct de vedere reacţiile exoterme, de oxidare directă — cu oxigen sau cu aer — a hidrocarburilor din diferite clase, reacţii care duc la produşi de oxidare incompletă (de exemplu : hidroperoxizi, peroxizi, peracizi, epoxizi, alcooli, aldehide, cetone, acizi, anhidride acide etc.). Marea majoritate a reacţiilor de acest tip sînt puternic exoterme, ΔH° de reacţie avînd valori numerice negative apreciabile, iar variaţiile de entropie ΔS sînt relativ mici, astfel încît variaţiile energiilor libere de reacţie ΔZ° păstrează valori numerice negative pe un interval larg de temperaturi în care reacţiile sînt realizabile din punct de vedere termodinamic.

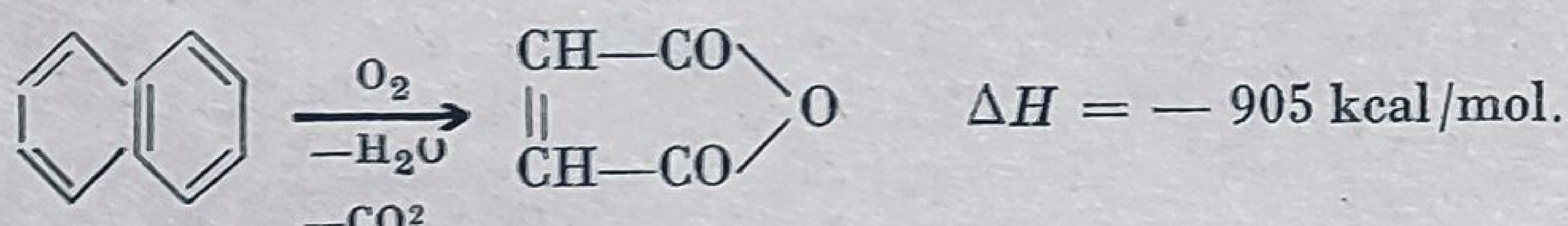
Variaţiile entalpiilor şi energiilor libere de reacţie faţă de reactanţi în stare standard pentru unele din reacţiile de oxidare ale metanului sînt date mai jos[1]:

		Reacţia	ΔH° *kcal/mol*;	ΔZ° *kcal/mol*;	*log K*
$CH_4 \rightarrow$	$\xrightarrow{1/2\ O_2}$	$CH_2O + H_2$	(1) — 10,5	— 13,9	+ 10,2
	$\xrightarrow{1/2\ O_2}$	$CO + 2H_2$	(2) — 8,5	— 20,6	+ 15,15
	$\xrightarrow{1/2\ O_2}$	CH_3OH	(3) — 30,6	— 26,9	+ 19,7
	$\xrightarrow{+\ O_2}$	$CH_2O + H_2O$	(4) — 68,3	— 68,5	+ 50
	$\xrightarrow{+\ 2O_2}$	$CO_2 + H_2O$	(5) — 191,7	— 191,3	+ 140,3

În figura 1 din capitolul introductiv s-au dat variaţiile energiilor libere ΔZ° cu temperatura pentru reacţiile de oxidare ale metanului în alcool metilic (3) şi în formaldehidă şi apă (4) de unde s-a putut vedea că ΔZ° pentru aceste reacţii păstrează valori negative pentru un interval larg de temperaturi.

Reacţiile de oxidare ale hidrocarburilor olefinice şi aromatice în produşi de oxidare incompletă au, de asemenea, efecte termice importante, ca, de exemplu:





Conversia de echilibru termodinamic este favorabilă formării produşilor de oxidare pe un interval larg de temperaturi şi în cazul oxidării acestor hidrocarburi.

Calculul acestor conversii prezintă însă, în cazul tipului acesta de reacţii, mult mai puţin interes din punct de vedere tehnologic decît determinările cinetice experimentale.

Este astfel important să se cunoască variaţia vitezelor diferitelor reacţii de oxidare — mai mult sau mai puţin înaintată — cu condiţiile de lucru (temperatură, presiune, concentraţie, catalizator).

În general, distribuţia produşilor în reacţiile de oxidare este determinată în mult mai mare măsură de cinetica reacţiilor, decît de conversiile de echilibru termodinamic, care sînt comparabile pentru diferitele reacţii paralele sau succesive posibile.

---

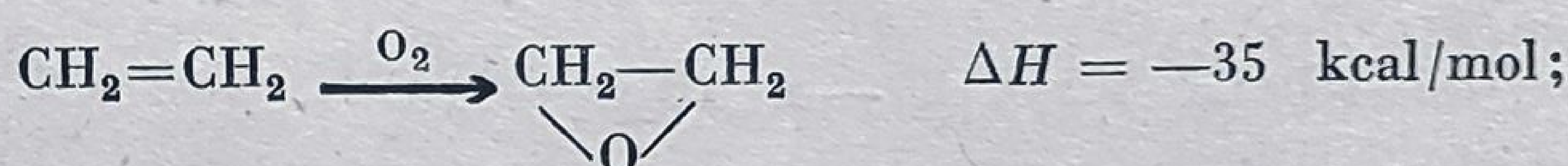
[1] Valori ΔH° şi ΔZ° pentru un număr mare de reacţii de oxidare şi piroliză ale metanului sînt prezentate de M. Constantinescu în *Manualul inginerului chimist*, vol. VI (1958), p. 1028.

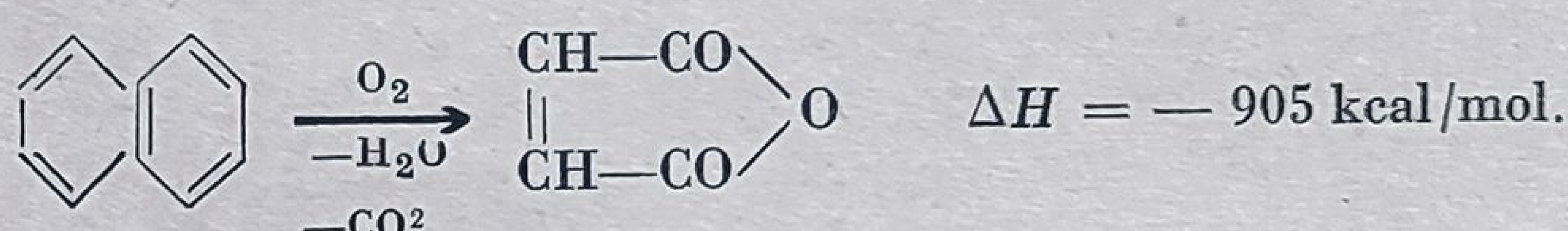
Variațiile entalpiilor și energiilor libere de reacție față de reactanți în stare standard pentru unele din reacțiile de oxidare ale metanului sînt date mai jos[1]:

Reacția		$\Delta H°$ kcal/mol;	$\Delta Z°$ kcal/mol;	log K
$CH_4 \xrightarrow{1/2\ O_2} CH_2O + H_2$	(1)	— 10,5	— 13,9	+ 10,2
$CH_4 \xrightarrow{1/2\ O_2} CO + 2H_2$	(2)	— 8,5	— 20,6	+ 15,15
$CH_4 \xrightarrow{1/2\ O_2} CH_3OH$	(3)	— 30,6	— 26,9	+ 19,7
$CH_4 \xrightarrow{+\ O_2} CH_2O + H_2O$	(4)	— 68,3	— 68,5	+ 50
$CH_4 \xrightarrow{+\ 2O_2} CO_2 + H_2O$	(5)	— 191,7	— 191,3	+ 140,3

În figura 1 din capitolul introductiv s-au dat variațiile energiilor libere $\Delta Z°$ cu temperatura pentru reacțiile de oxidare ale metanului în alcool metilic (3) și în formaldehidă și apă (4) de unde s-a putut vedea că $\Delta Z°$ pentru aceste reacții păstrează valori negative pentru un interval larg de temperaturi.

Reacțiile de oxidare ale hidrocarburilor olefinice și aromatice în produși de oxidare incompletă au, de asemenea, efecte termice importante, ca, de exemplu:





Conversia de echilibru termodinamic este favorabilă formării produșilor de oxidare pe un interval larg de temperaturi și în cazul oxidării acestor hidrocarburi.

Calculul acestor conversii prezintă însă, în cazul tipului acesta de reacții, mult mai puțin interes din punct de vedere tehnologic decît determinările cinetice experimentale.

Este astfel important să se cunoască variația vitezelor diferitelor reacții de oxidare — mai mult sau mai puțin înaintată — cu condițiile de lucru (temperatură, presiune, concentrație, catalizator).

În general, distribuția produșilor în reacțiile de oxidare este determinată în mult mai mare măsură de cinetica reacțiilor, decît de conversiile de echilibru termodinamic, care sînt comparabile pentru diferitele reacții paralele sau succesive posibile.

---

[1] Valori $\Delta H°$ și $\Delta Z°$ pentru un număr mare de reacții de oxidare și piroliză ale metanului sînt prezentate de M. Constantinescu în *Manualul inginerului chimist*, vol. VI (1958), p. 1028.

b. Cinetica reacțiilor de oxidare

Se poate spune că studiul cineticii proceselor de oxidare ale hidrocarburilor poate constitui el singur un domeniu de specializare pentru un inginer chimist.

Aplicarea teoriei reacțiilor înlănțuite ramificate, concepută de N.N.Semenov încă din 1930, la studiul reacțiilor de oxidare s-a dovedit extrem de fructuoasă și a deschis un vast cîmp de cercetare[1].

Studiul cineticii proceselor de oxidare parțială în fază gazoasă cu oxigen — sau cu aer — cuprinde un mare număr de probleme comune cu studiul proceselor de ardere, sau cu studiul proceselor care au loc în motoarele cu explozie, cum de altfel s-a văzut și la studiul procedeelor de fabricație a acetilenei pe această cale.

O discuție sistematică a unui număr atît de mare de probleme diferite iese din cadrul acestui curs, în care se vor expune numai cîteva date caracteristice procedeelor de fabricație a unor produși oxigenați.

O clasificare sistematică a reacțiilor de oxidare ale hidrocarburilor din punct de vedere cinetic este dificilă — și nu a fost făcută, datorită faptului că tipul cinetic al acestor reacții se schimbă — de cele mai multe ori — cu cei mai diverși factori, de exemplu: efecte de suprafață (dimensiunea și natura suprafeței), prezența unor concentrații minime de impurități, domeniul de temperatură experimentat, proporția reactanților etc.

Cinetica acestor reacții este determinată, pe lîngă factorii menționați, și de: sistemul de faze în care se lucrează (omogen sau eterogen, gaz, lichid, gaz-lichid, gaz-solid etc.), de natura hidrocarburii (saturată, nesaturată, greutatea moleculară, structura liniară sau ramificată etc.), de natura agentului de oxidare (O_2, O_3, $KMnO_4$ etc.), de prezența și natura promotorilor (atomi sau radicali liberi, radiații luminoase, radiații γ etc.), de prezența și natura catalizatorilor (metale, oxizi metalici etc.).

Aplicarea reacțiilor de oxidare în scopul fabricării produșilor de oxidare incompletă este condiționată de raportul dintre viteza reacției de formare a produsului oxigenat, pe de-o parte, și vitezele reacțiilor de descompunere termică a materiei prime și de oxidare ulterioară a produsului oxigenat, pe de altă parte. De exemplu, principala dificultate la fabricarea formaldehidei din metan se datorește faptului că aceasta se descompune cu o viteză comparabilă vitezei cu care se formează în condițiile în care este necesar să se lucreze pentru a avea viteze măsurabile.

Oxidarea hidrocarburilor superioare în fază gazoasă este limitată de volatilitatea lor. Dacă temperatura la care acestea se vaporizează este prea ridicată, viteza reacțiilor de descompunere termică poate deveni mai mare decît viteza reacțiilor de oxidare.

Totuși trebuie remarcat că uneori prezența oxigenului poate induce reacții de descompunere termică la temperaturi mai joase decît acelea la care au loc în absența lui.

---

[1] N. N. Semenov, Analele rom. sov., vol. 2 (1952), p. 32; *ibid*, vol. 2, p. 27; B. Lewis, G. Elbe, *Combustia, flacăra și explozia gazelor*, Cambridge (1951).

b. Cinetica reacțiilor de oxidare

Se poate spune că studiul cineticii proceselor de oxidare ale hidrocarburilor poate constitui el singur un domeniu de specializare pentru un inginer chimist.

Aplicarea teoriei reacțiilor înlănțuite ramificate, concepută de N.N.Semenov încă din 1930, la studiul reacțiilor de oxidare s-a dovedit extrem de fructuoasă și a deschis un vast cîmp de cercetare[1].

Studiul cineticii proceselor de oxidare parțială în fază gazoasă cu oxigen — sau cu aer — cuprinde un mare număr de probleme comune cu studiul proceselor de ardere, sau cu studiul proceselor care au loc în motoarele cu explozie, cum de altfel s-a văzut și la studiul procedeelor de fabricație a acetilenei pe această cale.

O discuție sistematică a unui număr atît de mare de probleme diferite iese din cadrul acestui curs, în care se vor expune numai cîteva date caracteristice procedeelor de fabricație a unor produși oxigenați.

O clasificare sistematică a reacțiilor de oxidare ale hidrocarburilor din punct de vedere cinetic este dificilă — și nu a fost făcută, datorită faptului că tipul cinetic al acestor reacții se schimbă — de cele mai multe ori — cu cei mai diverși factori, de exemplu : efecte de suprafață (dimensiunea și natura suprafeței), prezența unor concentrații minime de impurități, domeniul de temperatură experimentat, proporția reactanților etc.

Cinetica acestor reacții este determinată, pe lîngă factorii menționați, și de : sistemul de faze în care se lucrează (omogen sau eterogen, gaz, lichid, gaz-lichid, gaz-solid etc.), de natura hidrocarburii (saturată, nesaturată, greutatea moleculară, structura liniară sau ramificată etc.), de natura agentului de oxidare (O_2, O_3, $KMnO_4$ etc.), de prezența și natura promotorilor (atomi sau radicali liberi, radiații luminoase, radiații γ etc.), de prezența și natura catalizatorilor (metale, oxizi metalici etc.).

Aplicarea reacțiilor de oxidare în scopul fabricării produșilor de oxidare incompletă este condiționată de raportul dintre viteza reacției de formare a produsului oxigenat, pe de-o parte, și vitezele reacțiilor de descompunere termică a materiei prime și de oxidare ulterioară a produsului oxigenat, pe de altă parte. De exemplu, principala dificultate la fabricarea formaldehidei din metan se datorește faptului că aceasta se descompune cu o viteză comparabilă vitezei cu care se formează în condițiile în care este necesar să se lucreze pentru a avea viteze măsurabile.

Oxidarea hidrocarburilor superioare în fază gazoasă este limitată de volatilitatea lor. Dacă temperatura la care acestea se vaporizează este prea ridicată, viteza reacțiilor de descompunere termică poate deveni mai mare decît viteza reacțiilor de oxidare.

Totuși trebuie remarcat că uneori prezența oxigenului poate induce reacții de descompunere termică la temperaturi mai joase decît acelea la care au loc în absența lui.

---

[1] N. N. Semenov, Analele rom. sov., vol. 2 (1952), p. 32; *ibid*, vol. 2, p. 27; B. Lewis, G. Elbe, *Combustia, flacăra și explozia gazelor*, Cambridge (1951).

Randamente mai mari în produşi de oxidare incompletă se obţin atunci cînd se lucrează cu conversii globale — în produşi de reacţie — mici, atît în fază gazoasă cît şi în fază lichidă.

Presiunile ridicate determină, de asemenea, conversii mari în produşi de oxidare incompletă.

La oxidarea hidrocarburilor saturate în fază gazoasă se constată o perioadă de inducţie a cărei durată poate varia — în sistem static sau în sistem dinamic — foarte mult, de la cîteva secunde la cîteva ore. Durata acestei perioade de inducţie poate fi mult micşorată prin ridicarea temperaturii sau prin adăugarea de substanţe care fac funcţie de promotori (peroxizi, aldehide).

În reacţiile de oxidare, vitezele cu care reacţionează atomii de hidrogen legaţi de atomii de carbon primari, secundari sau terţiari se află în aceleaşi raporturi ca în cazul reacţiilor de descompunere termică

$$V_{\text{terţ}} > V_{\text{sec}} > V_{\text{primar}}.$$

În fază gazoasă, posibilitatea de izolare a produşilor intermediari este limitată într-o zonă îngustă de condiţii de lucru (temperatură, timp de contact, raport suprafaţă/volum al reactorului etc.), dat fiind valorile apropiate ale vitezelor de reacţie la temperaturi ridicate.

De remarcat că un raport suprafaţă/volum mare al reactorului (de exemplu un reactor cu umplutură ceramică) determină scăderea perioadei de inducţie, dar micşorează viteza reacţiei de oxidare propriu-zisă, care începe după perioada de inducţie şi chiar, uneori, o inhibă. Ridicarea presiunii micşorează acest efect de suprafaţă asupra vitezei de reacţie, împiedicînd difuziunea radicalilor liberi sau a atomilor liberi către perete, înainte de a fi propagat reacţia de lanţ[1].

S-au propus [2] astfel ecuaţii empirice stabilite experimental, reprezentînd variaţia vitezei de reacţie (hidrocarbură consumată în unitatea de timp) în funcţie de diametrul reactorului, de compoziţia amestecului şi de presiune. O ecuaţie de acest tip reprezentînd viteza de reacţie în stare staţionară — după perioada de inducţie — este următoarea :

$$\frac{-d\,[CH_4]}{dt} = \frac{ad^2}{1 + bd^2},$$

în care d este diametrul reactorului, iar a şi b sînt funcţii de presiune şi de compoziţia amestecului. Coeficientul a este proporţional cu puterea a patra a presiunii, cu puterea întîi a concentraţiei molare de oxigen şi cu rădăcina pătrată a concentraţiei molare de metan, pe cînd coeficientul b este aproximativ proporţional cu puterea a doua a presiunii şi independent de compoziţia amestecului. Variaţia vitezei de oxidare a metanului cu diametrul reactorului pentru diferite presiuni subatmosferice, la 530°C, şi pentru amestecuri 1 mol CH_4 + 1 mol O_2 se vede în graficul din figura 54.

Nu toate rezultatele experimentale au putut fi reprezentate prin această relaţie şi de aceea s-a mai propus introducerea unor termeni, care sînt funcţii de natura suprafeţei reactorului şi de natura diluantului.

---

[1] N. Robertson, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, *loc. cit.*, vol. 2, p. 365.
[2] W. Norrish, Y. Foord, Roy. Soc., London (1936), p. 503.

Efectul favorabil formării alcoolului metilic în cazul oxidării metanului (și în general al produșilor de oxidare mai puțin înaintată) datorită presiunii se poate vedea în graficul din figura 55.

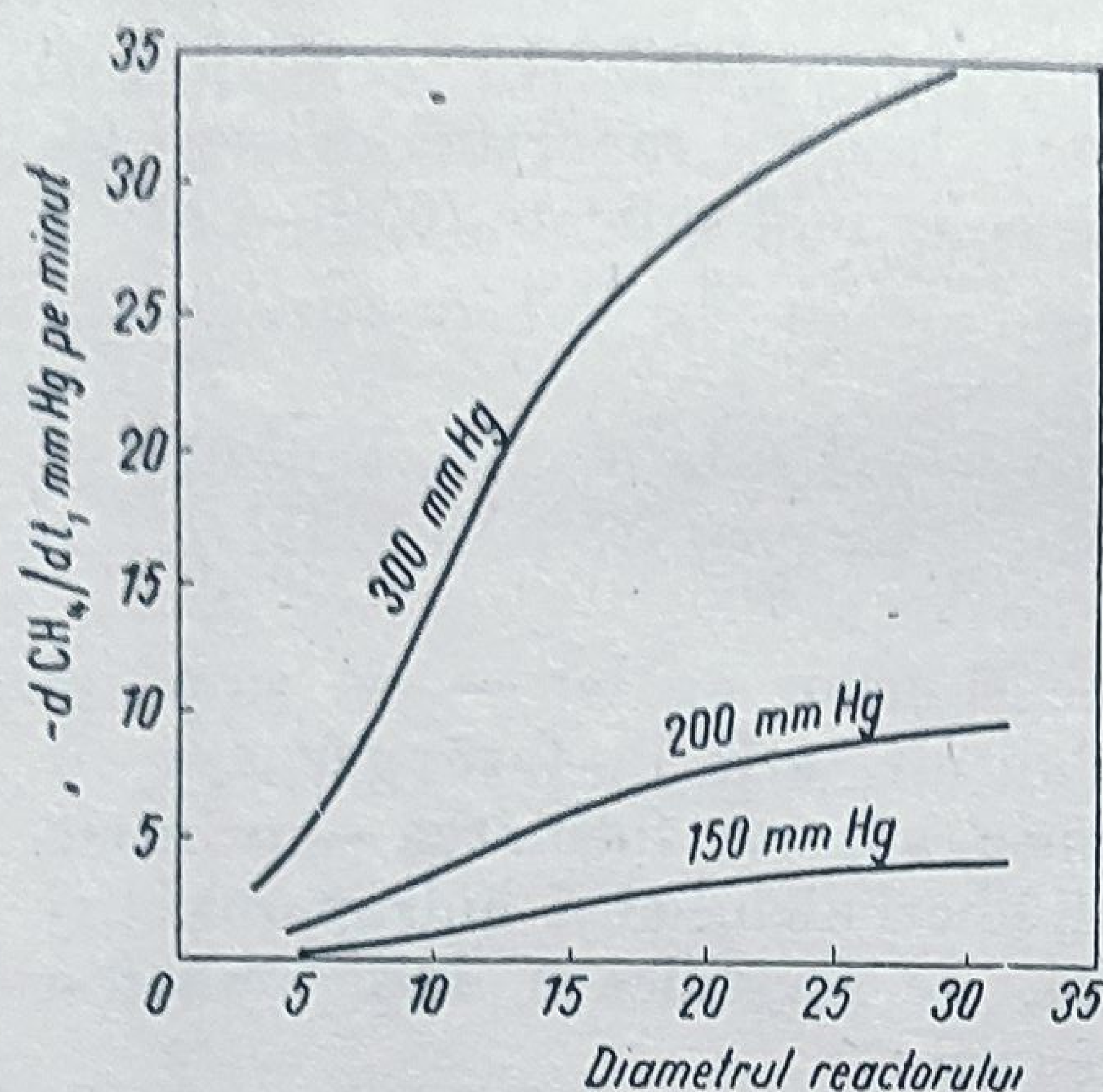


Fig. 54. Variația vitezei de oxidare a metanului cu diametrul (în mm) reactorului pentru diferite presiuni.

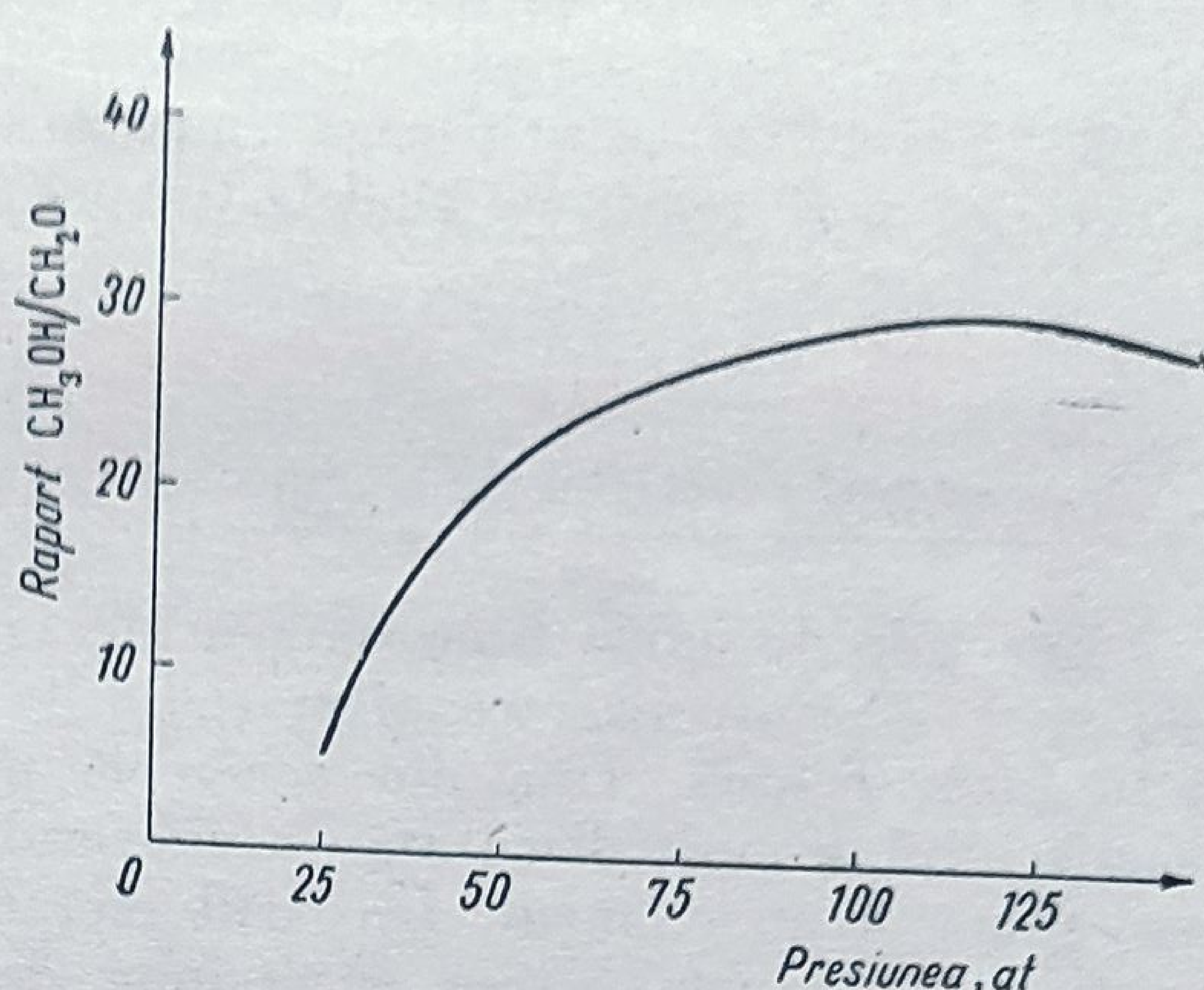


Fig. 55. Variația raportului: % metanol/ % formaldehidă în produși de reacție la oxidarea metanului cu oxigen în sistem static cu presiunea inițială (8,1 părți metan/1 parte oxigen). Temperaturi inițiale între 341 și 400°C.

Viteza reacțiilor de oxidare a hidrocarburilor parafinice liniare crește cu greutatea lor moleculară, metanul fiind cel mai greu oxidabil din această serie. Astfel, deși reacțiile de oxidare — în absența catalizatorilor — ale metanului sînt decelabile în jurul a 400°C, acestea nu au viteze apreciabile decît în jurul a 575°C, pe cînd omologii metanului sînt oxidați cu viteze măsurabile sub această zonă de temperaturi.

În prezența catalizatorilor solizi, de tipul metalelor sau oxizilor metalici, viteza reacțiilor de oxidare crește apreciabil.

În același timp însă, în fază gazoasă în sistem eterogen, stabilitatea produșilor de oxidare este în aceste condiții mai mică, astfel încît se obțin, în cazul parafinelor C_1—C_3, conversii mari în produși de ardere completă. De subliniat că același catalizator — CuO — care permite oxidarea propenei în acroleină determină arderea completă a propanului.

Întrebuințarea clorului, acidului bromhidric sau a oxizilor de azot ca promotori este frecventă dar rezultatele publicate sînt contradictorii. În R.P.R. există o instalație industrială în care se utilizează oxizi de azot la oxidarea metanului în formaldehidă.

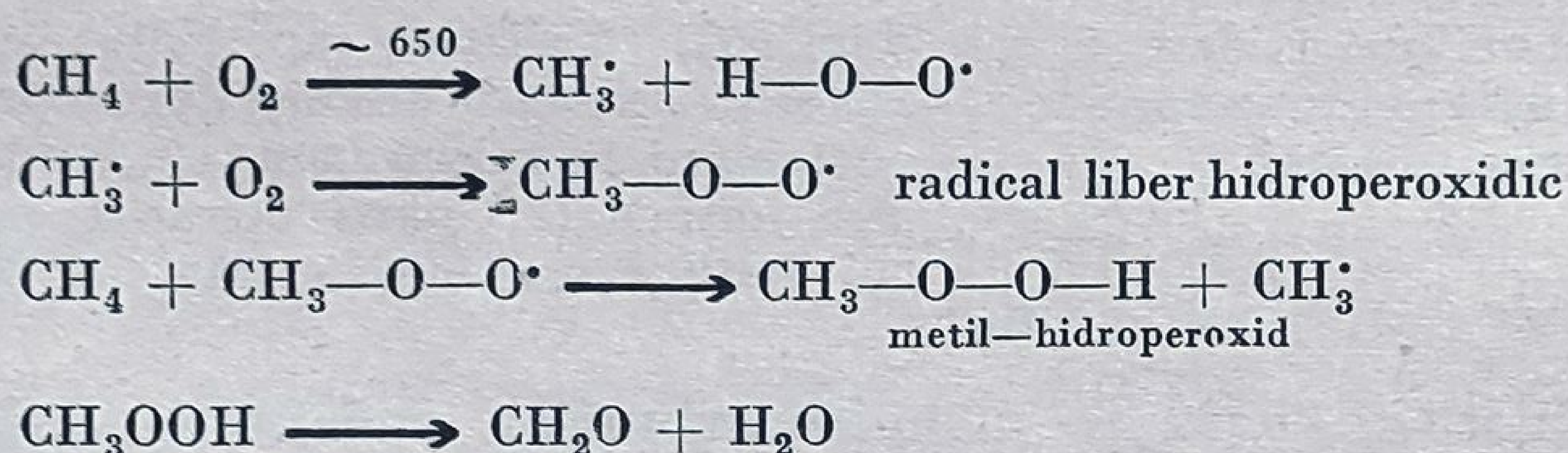
În general, în reacțiile de oxidare în fază gazoasă, pentru a evita conversii mari în produși de ardere și a avea totuși conversii în produșii oxigenați doriți, suficiente pentru o fabricație economică, se lucrează cu excese mari de hidrocarbură (raport oxigen/hidrocarbură: 1/10—1/20) ceea ce are drept consecință conversii mici și deci o cantitate importantă de gaze recirculate. Încercările de a dilua oxigenul cu azot (sau întrebuințarea aerului) au inconvenientul (ca și conversiile mici) de a dilua produșii de reacție și de a face

separarea lor mai costisitoare. De aceea se întrebuințează uneori oxigen pur, diluat sau nu cu abur, astfel încît separarea produșilor de reacție să se poată face ușor după condensarea acestuia.

O corelație foarte strînsă între temperatură, timp de contact și raportul oxigen/hidrocarbură determină conversia și randamentul. La temperaturi medii (250—400°C) se utilizează timpi de contact lungi și raporturi oxigen/ hidrocarbură mai mari, pe cînd la temperaturi ceva mai ridicate (600—700°C), raporturile se inversează.

c. Mecanismul reacțiilor de oxidare[1,2]

Reacțiile de oxidare cu oxigen ale hidrocarburilor au loc — așa cum s-a mai spus — printr-un mecanism radicalic înlănțuit, atît în fază gazoasă cît și în fază lichidă. Una din schemele propuse admite formarea — printr-o reacție inițială mult discutată—a unor radicali liberi alchilici și hidroperoxidici care propagă apoi lanțul. În cazul metanului, se formulează după una din aceste scheme următoarea succesiune de reacții :



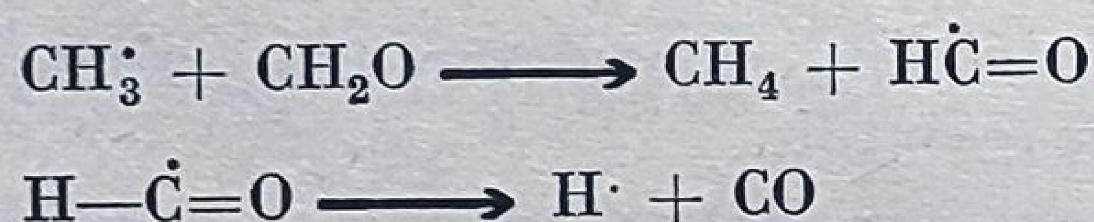
$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{\sim 650} CH_3^{\cdot} + H—O—O^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} + O_2 \longrightarrow CH_3—O—O^{\cdot}$$ radical liber hidroperoxidic

$$CH_4 + CH_3—O—O^{\cdot} \longrightarrow \underset{\text{metil—hidroperoxid}}{CH_3—O—O—H} + CH_3^{\cdot}$$

$$CH_3OOH \longrightarrow CH_2O + H_2O$$

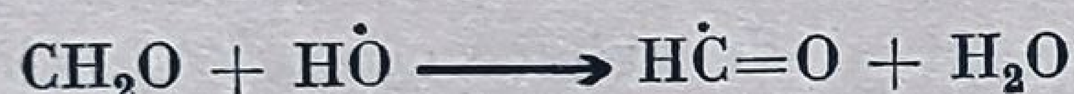
Propagarea lanțului de reacții poate avea loc prin intermediul radicalilor liberi $CH_3^{\cdot}$ sau prin intermediul radicalilor hidroperoxidici $HOO^{\cdot}$. Reacțiile de dispariție ale formaldehidei pot fi :



$$CH_3^{\cdot} + CH_2O \longrightarrow CH_4 + H\dot{C}{=}O$$

$$H—\dot{C}{=}O \longrightarrow H^{\cdot} + CO$$

sau



$$CH_2O + H\dot{O} \longrightarrow H\dot{C}{=}O + H_2O$$

Poate avea, loc de asemenea, reacția:



$$CH_3OOH \longrightarrow CH_3—O^{\cdot} + HO^{\cdot}.$$

Datorită faptului că nu s-a identificat în produșii de reacție metil-hidroperoxid și că într-un timp foarte scurt se ajunge la o concentrație staționară de formaldehidă, această schemă nu este general adoptată[2].

Distribuția produșilor finali rezultați va fi funcție de raportul dintre vitezele reacțiilor de propagare și vitezele reacțiilor de întrerupere de diverse tipuri.

---

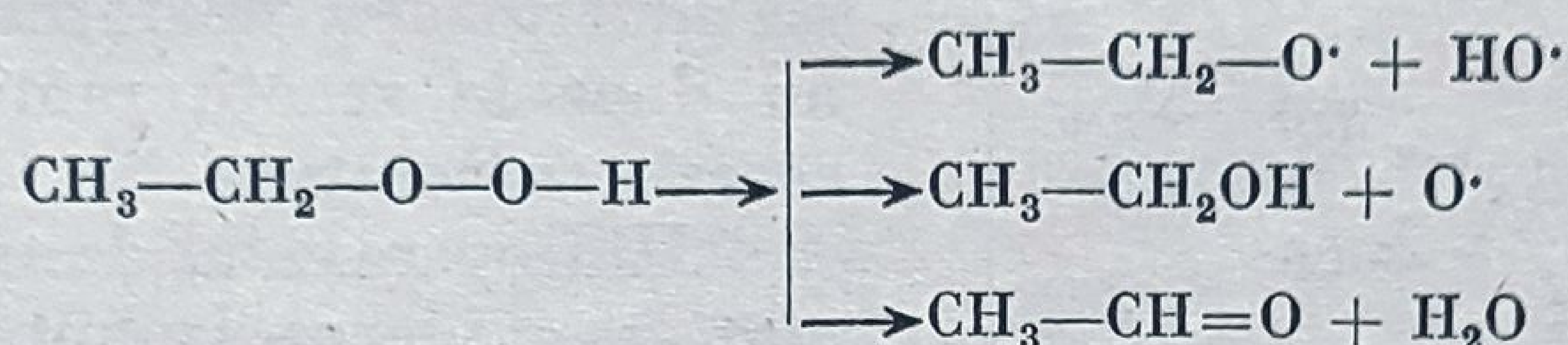
[1] N. Semenov, *loc. cit.*; A. Nalbadian, *Aspecte din chimia hidrocarburilor* Edit. Acad. R.P.R. (1960), p. 121.

[2] B. Lewis, G. V. Elbe, *Chimia hidrocarburilor din petrol, loc. cit.*, p. 277.

Aceste viteze depind și de natura mai mult sau mai puțin bogată în energie a radicalilor liberi formați intermediar și, de asemenea, de posibilitatea realizării reacțiilor de stabilizare prin șoc trimolecular, deci de prezența unui gaz inert și de raportul suprafață/volum al reactorului. S-a văzut mai sus că s-au stabilit astfel de corelații în cazul metanului și se vor vedea mai departe și în alte cazuri.

Stabilitatea alchilhidroperoxizilor — formați inițial după această ipoteză — și modul în care se descompun sînt funcție de natura lor primară, secundară sau terțiară [1].

Etil-hidroperoxidul $CH_3—CH_2OOH$, a cărui formare este presupusă în cazul oxidării în fază gazoasă a etanului, se poate descompune după schema:

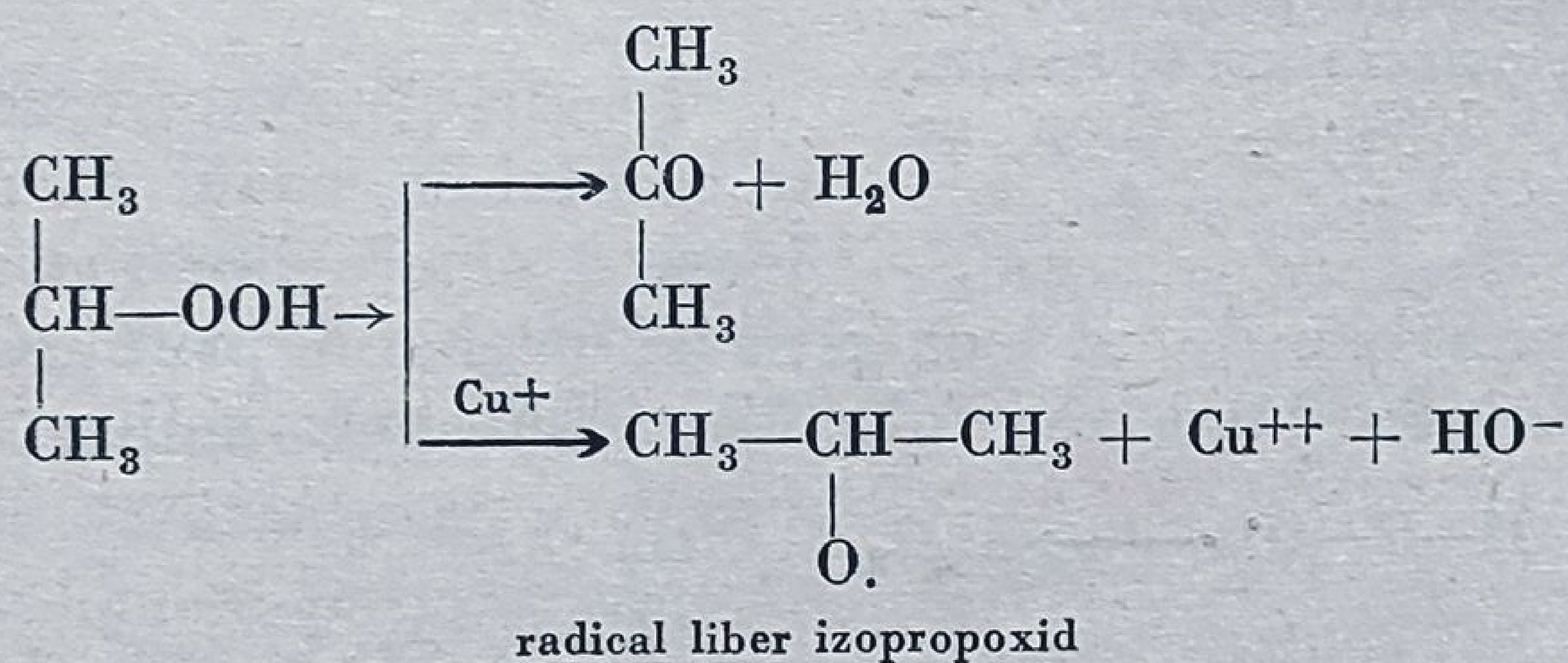


și mai departe



Se propune în felul acesta o schemă de formare a produșilor oxigenați cu un număr mai mic de atomi de carbon decît hidrocarbura inițială.

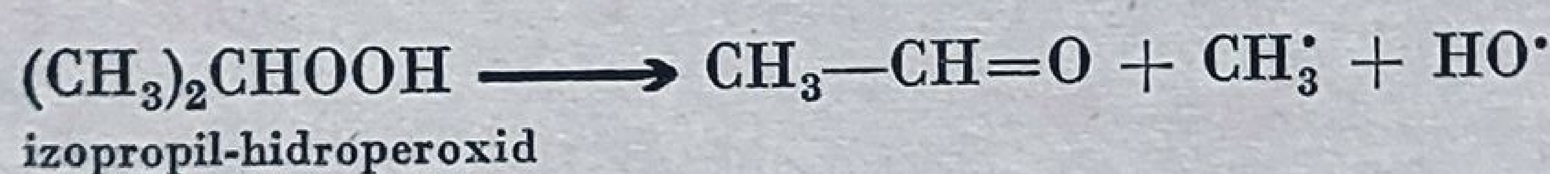
În mod analog, izopropil-hidroperoxidul poate da reacțiile:



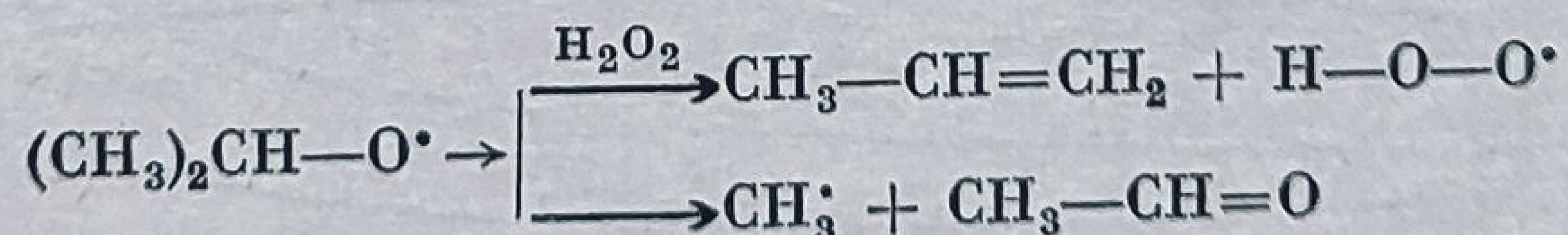
apoi:



dar poate avea loc la temperaturi ridicate și:



și, de asemenea:



reacție ce conduce mai departe la ramificarea lanțurilor.

Studiul cineticii reacției de oxidare a omologilor metanului a permis punerea în evidență a fenomenelor „flăcărilor reci“, ale celor două puncte de

[1] D. Walsh, Trans. Faraday Soc., vol 42 (1946), p. 469.

aprindere şi, într-o anume zonă de temperaturi (380—430°C), a unui coeficient de temperatură negativ (pentru reacţia de formare a produşilor oxigenaţi). Într-o anumită zonă de temperaturi, la ridicarea temperaturii, începe să scadă viteza reacţiei de formare a produşilor oxigenaţi şi creşte viteza reacţiei de formare a propenei.

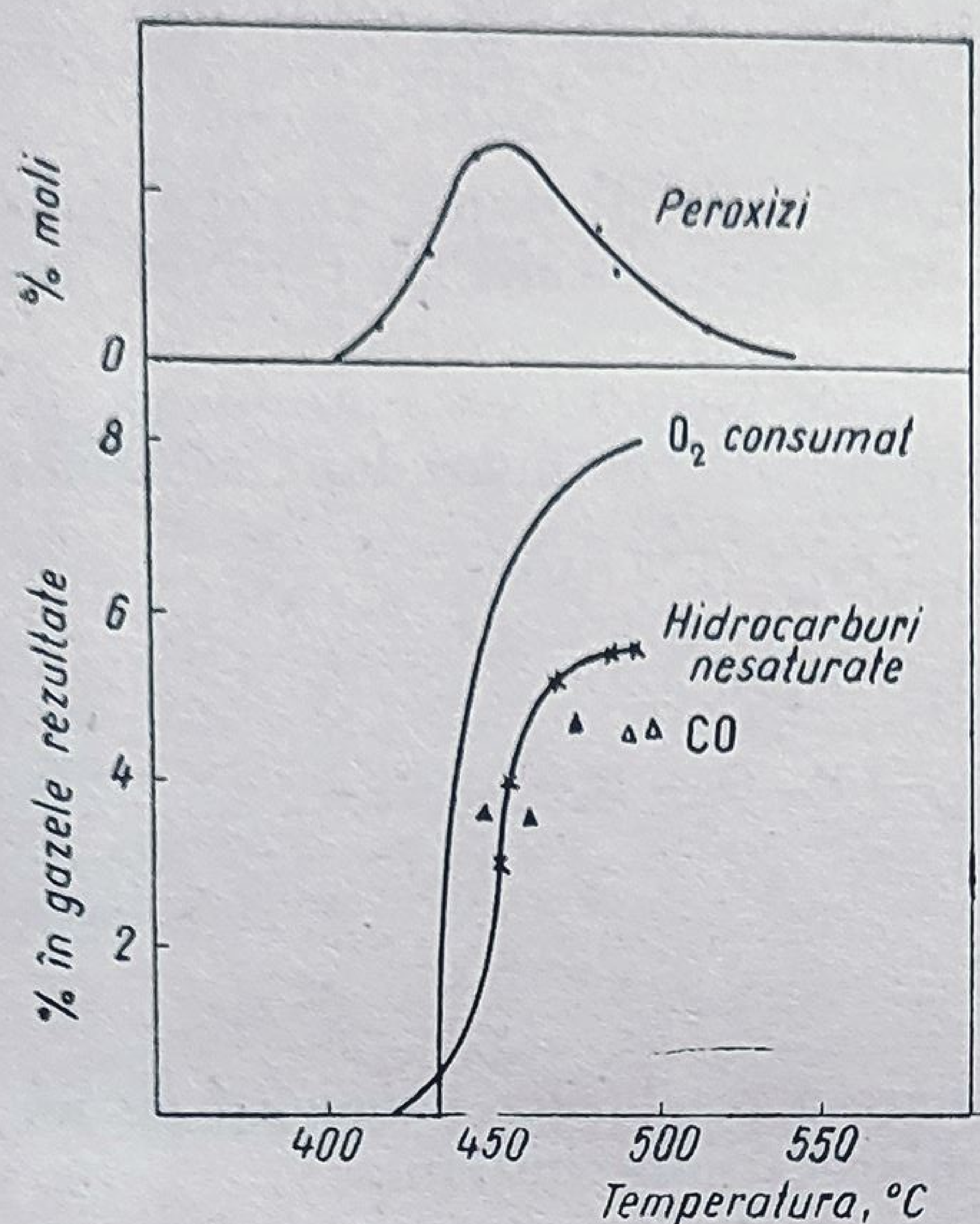
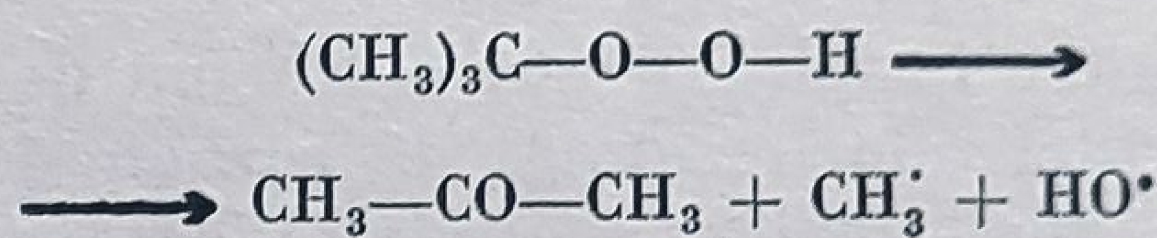


Fig. 56. Variaţia distribuţiei produşilor de oxidare ai etanului cu temperatura de reacţie. Amestec 90% C_2H_6 + 10% O_2. Timp de contact 8 s.

Fenomenul se explică prin faptul că reacţia de formare a acetaldehidei şi radicalului liber metil din schema precedentă poate duce, la temperaturi joase, la reacţii înlănţuite ramificate, pe cînd reacţia de formare a propenei nu duce la reacţii ramificate cu ridicarea temperaturii.

Hidroperoxidul de terţiar-butil format la oxidarea izobutanului se descompune, după o schemă analogă, la temperaturi mai joase :



$$(CH_3)_3C—O—O—H \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + CH_3^{\bullet} + HO^{\bullet}$$

În cursul acestor reacţii s-a constatat, în special în cazul oxidării la presiuni joase a omologilor metanului, formarea unor cantităţi apreciabile de apă oxigenată, probabil prin reacţii de extragere a hidrogenului de către radicalul liber hidroperoxidic :



$$C_3H_8 + H—O—O^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + C_3H_7^{\bullet} ;$$

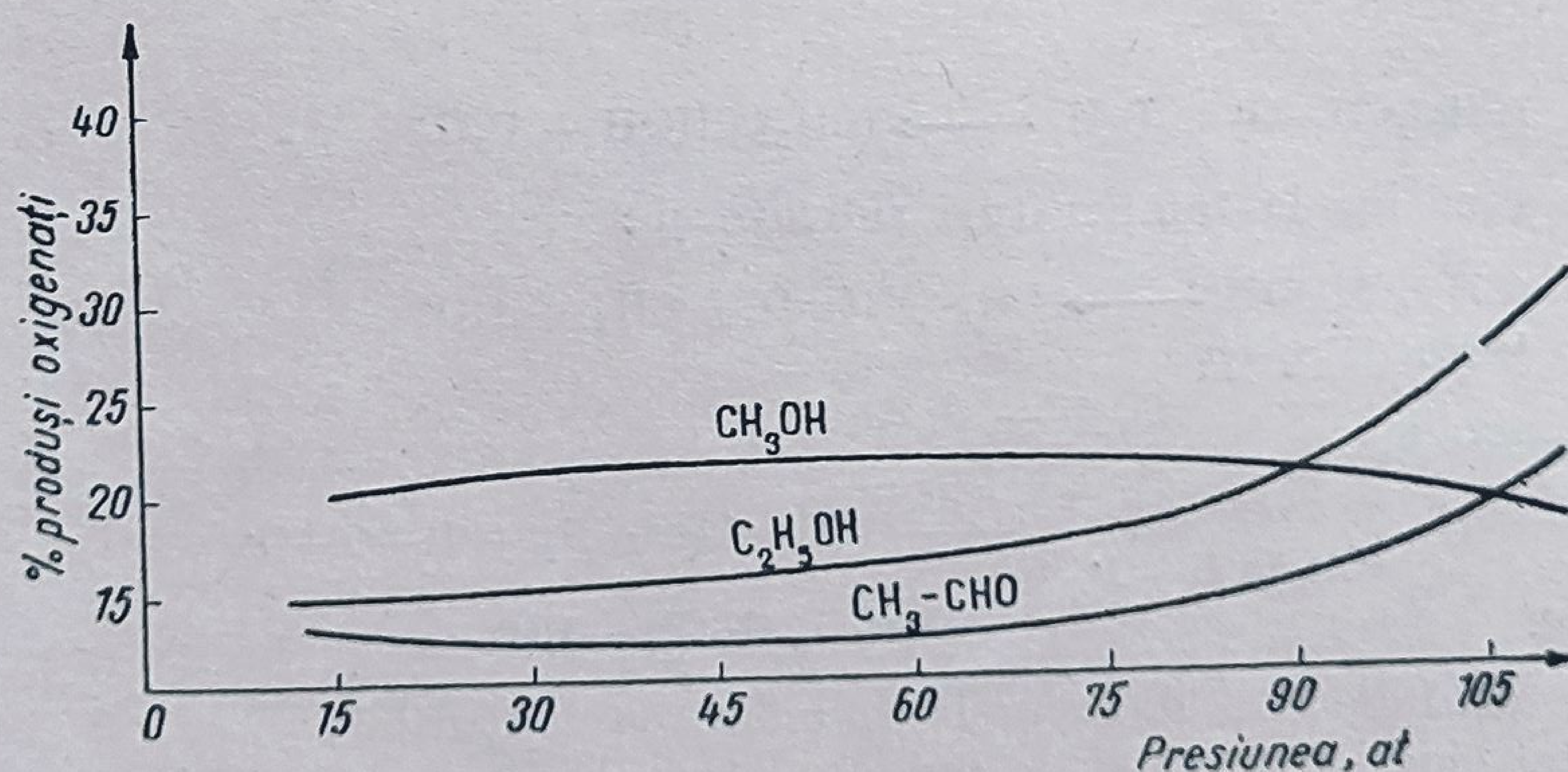
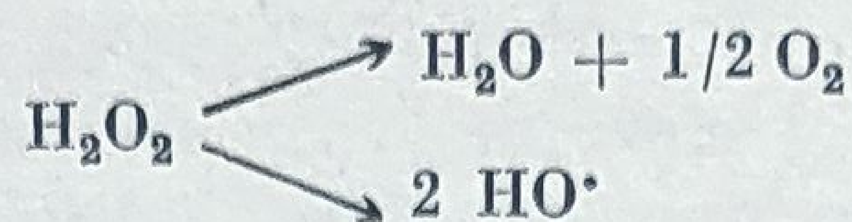


Fig. 57. Variaţia distribuţiei produşilor de oxidare ai etanului cu presiunea iniţială în sistem static. Amestec 88,4% C_2H_6 + 11,6% O_2. Temperaturi între 270 şi 315°C. S-au ales temperaturi iniţiale de reacţie, astfel încît să rezulte acelaşi timp de contact pentru aceleaşi conversii.

în funcție de temperatură și mediu, apa oxigenată poate da mai departe reacțiile bine cunoscute:



$$H_2O_2 \begin{cases} \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2 \\ \rightarrow 2\,HO^{\bullet} \end{cases}$$

Ipotezele discutate mai sus caută să explice distribuția produșilor de oxidare, constatată experimental în cazul parafinelor C_1—C_4.

În graficele din figurile 56—58 se poate urmări variația distribuției produșilor de oxidare a etanului și propanului cu temperatura și presiunea la anume raporturi de reactanți și anume timpi de contact.

Procedeele de oxidare în fază gazoasă se aplică industrial în cazul oxidării metanului, etanului, etenei, propenei și 2-butenei (în cataliză eterogenă), a benzenului, naftalinei și xilenilor.

Hidrocarburile aromatice enumerate se oxidează însă prin alte procedee, și în fază lichidă.

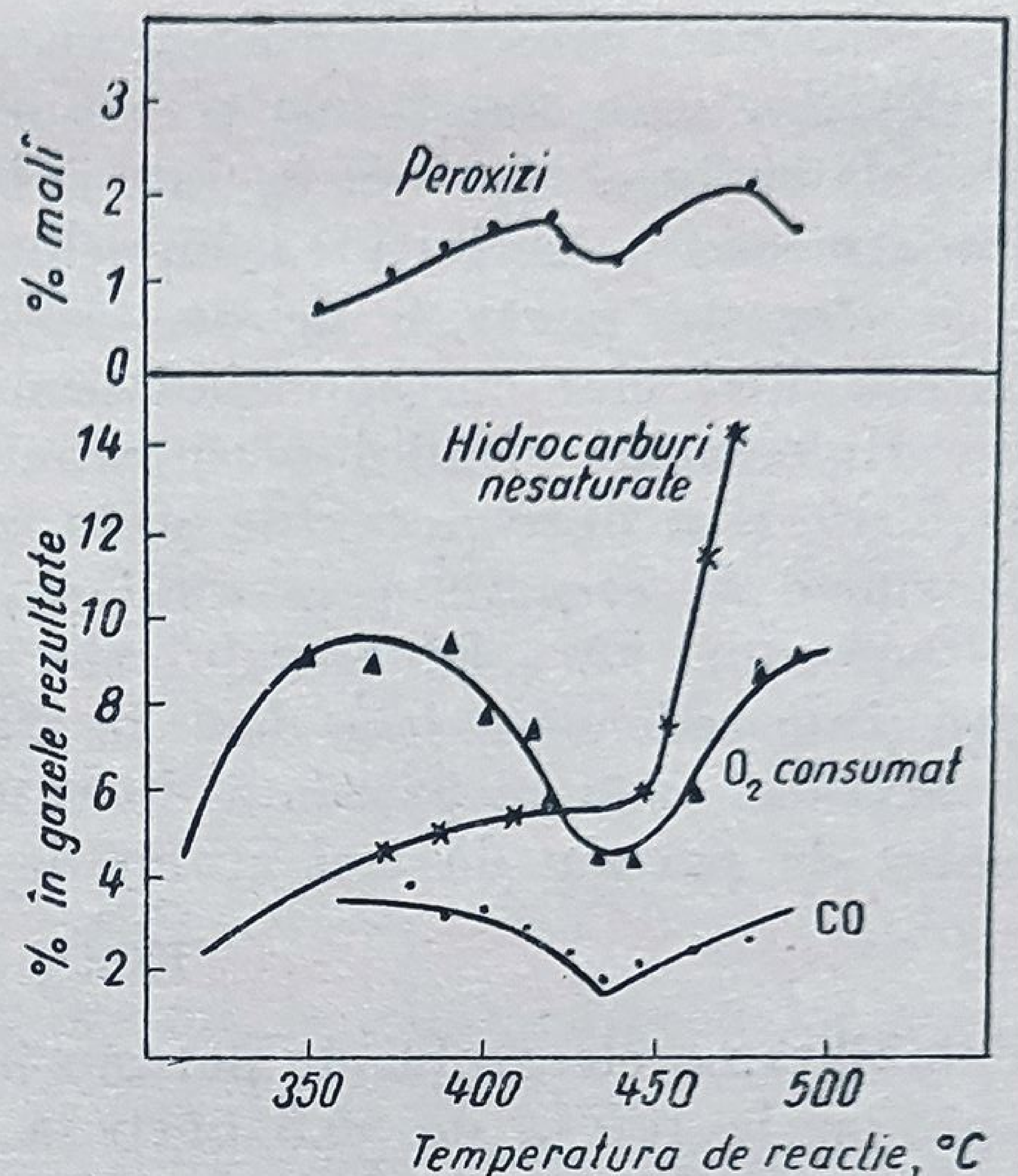


Fig. 58. Variația distribuției produșilor de oxidare ai propanului cu temperatura de reacție. Amestec inițial 90% C_3H_8 + 10% O_2. Timp de contact 4 s.

d. Oxidarea în fază lichidă

Oxidarea în fază lichidă permite un control mai riguros al reacției, datorită posibilităților mai mari de repartizare uniformă și de eliminare a căldurii de reacție. Problemele puse de aplicarea oxidării în fază lichidă sînt legate nu numai de natura clasei de hidrocarburi supuse oxidării ci, într-o măsură importantă, de natura agentului de oxidare utilizat.

2. AGENȚI DE OXIDARE

Oxidările în fază gazoasă se pot face cu aer, cu oxigen pur sau diluat, în diferite proporții, cu azot sau cu ozon. Se poate lucra în fază omogenă sau eterogenă, în prezență de catalizatori gazoși, lichizi sau solizi.

La oxidările în fază lichidă, se poate întrebuința atît oxigen (diluat sau nu), cît și agenți de oxidare, care cedează oxigenul lor în cursul reacției. Se cunosc foarte mulți agenți de oxidare organici sau anorganici. Printre cei mai întrebuințați sînt peracizii și sărurile lor, peroxizii și unii bioxizi.

Hipocloriții. Soluțiile apoase de hipocloriți alcalini sau de acid hipocloros se descompun, cedînd oxigen, sub acțiunea luminii, a căldurii, a bioxidului de carbon sau a catalizatorilor (cobalt, nichel).

Acidul hipocloros se formează prin barbotarea clorului în apă (Cl_2 + + H_2O → HOCl + HCl) și nu se poate izola și transporta în stare pură, întrucît se descompune, conform reacției : 2 HOCl → 2 HCl + O_2.

Pentru a evita transportul clorului (vase de presiune), se prepară hipocloritul de sodiu (NaOCl) sau hipocloritul de calciu [numit și clorură de var și format dintr-un amestec formulat astfel : Ca(OCl)Cl sau $^1/_2$ $Ca(OCl)_2$ + + $^1/_2$ $CaCl_2$ + H_2O].

Aceste săruri se prezintă sub forma unor pulberi albe, care se pot descompune încet (una dintre aceste reacții se poate formula : $Ca(OCl)_2$ → $CaCl_2$ + + O_2), dar care sînt totuși transportabile. În stare solidă, descompunerea are loc relativ încet (25—50% într-o lună) sub influența bioxidului de carbon din atmosferă. Activitatea hipocloriților se exprimă prin conținutul în clor activ; acesta poate fi de 36—42% și se măsoară uneori în grade Gay-Lussac (litri clor corespunzînd unui kilogram de hipoclorit).

Hipocloriții alcalini se întrebuințează pe scară mare la înălbirea pastei de hîrtie și a fibrelor textile și, în mai mică măsură, la eliminarea sulfului din benzinele de cracare, prin oxidarea mercaptanilor în sulfuri.

Clorații. Sărurile acidului cloric ($HClO_3$) sînt mai stabile decît hipocloriții și nu cedează oxigen decît în stare topită (la 400°C), iar în soluții apoase, la acidulare sau în prezență de catalizatori (tetraoxid de osmiu). Un mol de clorat de potasiu dă trei atomi de oxigen :

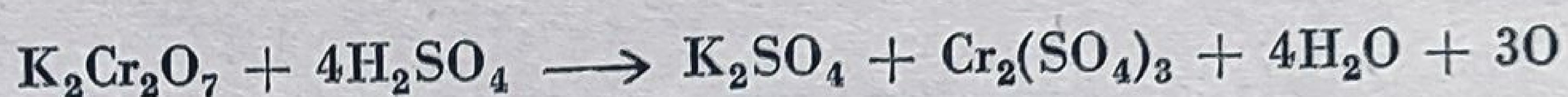


$$KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O$$

Solubilitatea cloratului de potasiu în apă este, la 0°C, de 3 părți la 100 părți apă, iar la 100°C, de 56,5 părți la 100 părți apă. Solubilitatea cloratului de sodiu în apă este, la 0°C, de 80 părți la 100 părți apă, și la 100°C, de 230 părți la 100 părți apă. Clorații se întrebuințează (în special cloratul de sodiu) la oxidarea anilinei în negru de anilină, la fabricarea explozivilor și a erbicidelor.

Bicromații. Anhidrida cromică (CrO_3) se utilizează ca agent de oxidare în soluții de acid acetic; 2 moli de anhidridă dau 3 atomi de oxigen, după reacția $2CrO_3$ → Cr_2O_3 + 3O.

Bicromații de potasiu și de sodiu se întrebuințează în prezență de acid sulfuric, dînd de asemenea trei atomi de oxigen, pentru un mol de bicromat :



$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$$

Sulfatul de crom rezultat se oxidează electrolitic în cromat și este utilizat din nou. Solubilitatea bicromatului de potasiu în apă este, la 0°C, de 4,9 părți la 100 părți apă, iar la 100°C, de 102 părți la 100 părți apă; solubilitatea bicromatului de sodiu este, la 0°C, de 238 părți, iar la 80°C, de 508 părți la 100 părți apă. Din cauza acestor solubilități mult mai mari și a prețului mai redus, bicromatul de sodiu este cel mai întrebuințat.

Anhidrida cromică și bicromații se utilizează la oxidarea antracenului în antrachinonă, a toluenului în benzaldehidă și în acid benzoic, a anetolului în aldehidă anisică, a N-dimetil-*p*-fenilen-diaminei în albastru-metilen, a sărurilor de anilină în negru de anilină, a oxi-acizilor în ceto-acizi etc.

În general, bicromații sînt întrebuințați în industria materiilor colorante, a medicamentelor și a parfumurilor.

Permanganații. Se întrebuințează permanganații de calciu, de bariu și de potasiu în soluție acidă, alcalină sau neutră. Cel mai întrebuințat este permanganatul de potasiu; permanganatul de sodiu, fiind delicvescent, nu este întrebuințat.

În cazul permanganatului de calciu ($Ca(MnO_4)_2$), se formează combinații insolubile ($CaOMnO_2$), care ușurează izolarea produșilor.

Solubilitatea permanganatului de potasiu în apă este, la 0°C, de 2,8 părți la 100 părți apă, iar la 65°C, de 25 părți. Se lucrează în soluție acidă numai în cazul cînd produșii de reacție sînt foarte stabili în soluția puternic oxidantă care rezultă, cum este cazul, de exemplu, la prepararea acizilor naftalin-sulfonici, prin oxidarea sulfurilor corespunzătoare. În soluție alcalină, permanganatul se întrebuințează la oxidarea catenelor laterale aromatice (toluen → acid benzoic), a naftalinei în acid ftalic, a acizilor nesaturați în dihidroxi-acizi (acid oleic în acid dihidroxi-stearic).

În soluție neutră, se lucrează, în cazuri excepționale (de exemplu, la prepararea acidului acetantranilic), adăugîndu-se sulfat de magneziu sau introducîndu-se bioxid de carbon, pentru neutralizarea hidroxidului de potasiu format.

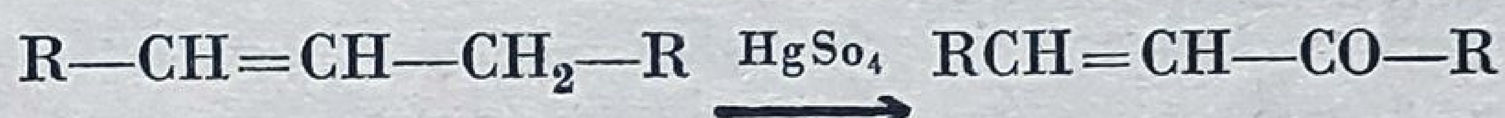
Oxizii și peroxizii. Printre oxizii și peroxizii întrebuințați, cei mai importanți sînt: PbO_2, MnO_2, Ag_2O, SeO_2, Na_2O_2 și apa oxigenată. Bioxizii de plumb și de mangan dau un atom de oxigen pentru un mol de oxid, în soluție acidă:



$$MnO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O + 1/2O_2$$

Acești oxizi sînt utilizați, de cele mai multe ori, la oxidarea grupelor metil la aldehide (toluen → benzaldehidă).

Sulfatul mercuric ($HgSO_4$) permite în anumite condiții oxidarea selectivă a compușilor conținînd duble legături, fără ca acestea să fie atacate, de exemplu:



$$R{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}R \xrightarrow{HgSO_4} RCH{=}CH{-}CO{-}R$$

Oxidul de argint este un agent de oxidare blînd, care face posibilă oxidarea glicolilor în hidroxi-acizi, a alcoolilor secundari în cetone, a aldehidelor în acizi. Oxidul de argint este utilizat drept catalizator la oxidarea în fază gazoasă a olefinelor în oxizi (de exemplu: etenă → etilen-oxid).

Apa oxigenată se utilizează din ce în ce mai mult ca agent de decolorare, în locul hipocloriților, cu tot costul ei ridicat, întrucît are avantajul de a nu lăsa reziduu. Este utilizată în industria chimică, servește la prepararea peroxizilor (peroxid de benzoil, acid peracetic), a chinonelor, la oxidarea aldehidelor în acizi, a olefinelor în glicoli (în prezența catalizatorilor, ca: oxid de vanadiu, de crom, de molibden).

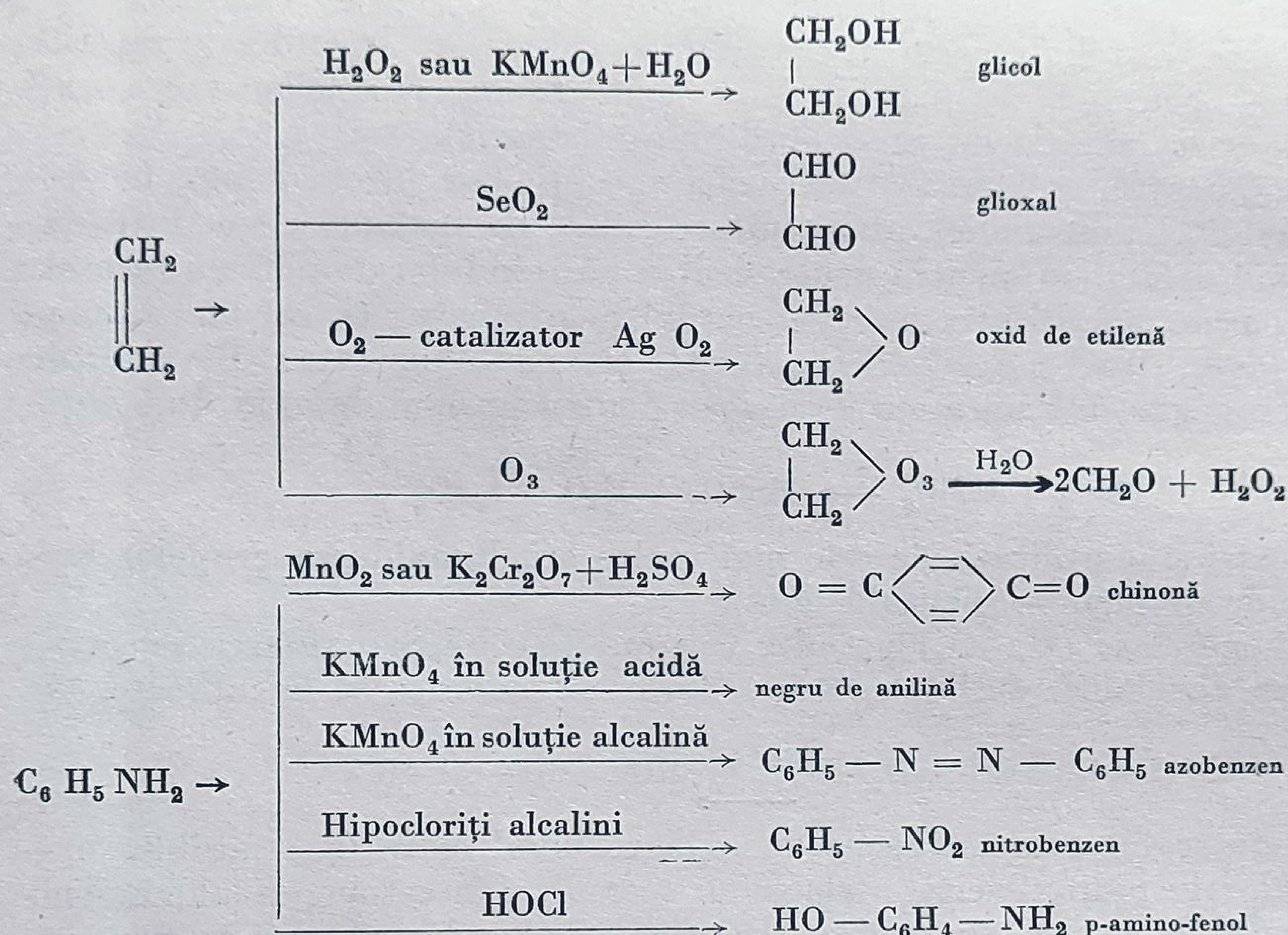
Apa oxigenată se întrebuințează în concentrația de circa 31,3 g la 100 cm^3 soluție (1 cm^3 soluție degajează circa 100 cm^3 oxigen, după reacția: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$).

În ultimul timp s-a fabricat și apă oxigenată cu concentrație 80—90%, întrebuințată la propulsarea rachetelor.

Acidul azotic. Se utilizează atît acid azotic concentrat ($\rho = 1,5$), cît și acid azotic diluat. În general, cu acid concentrat se formează și procente mici de nitroderivați. S-au oxidat în felul acesta grupele metil din compușii aromatici, în acizii corespunzători (dinitro-xilenul în acid dinitro-ftalic).

Se lucrează de obicei la temperaturi pînă la 50°C. Prin oxidarea cu acid azotic a hidraților de carbon, se obține acid oxalic. Utilizarea tetraoxidului de azot (N_2O_4) ca agent de oxidare dă rezultate pozitive în cazul hidrocarburilor. Pe de altă parte, oxizii de azot au și o activitate catalitică apreciabilă, cum s-a constatat în cazul reacției de oxidare a hidrocarburilor în fază gazoasă, cu aer.

Întrebuințarea agenților oxidanți. În unele cazuri, se poate obține aceeași reacție, cu agenți de oxidare diferiți. În multe cazuri însă agenții de oxidare au o acțiune specifică. În schemele care urmează sînt indicați diferiți produși obținuți la oxidarea etenei și anilinei, cu diferiți agenți de oxidare:



Desigur că aceștia nu sînt singurii produși de oxidare obținuți în reacțiile menționate; ei constituie însă cea mai mare parte a produșilor de reacție.

3. OXIDAREA HIDROCARBURILOR PARAFINICE ÎN PRODUȘI OXIGENAȚI

a. Oxidarea hidrocarburilor parafinice gazoase ($C_1 — C_4$)

S-a văzut mai înainte sensul în care variază distribuția produșilor de reacție în acest caz, cu temperatura și presiunea, pentru anumite raporturi de reactanți și pentru un anumit tip de reactor.

Distribuția produșilor, conversiile și randamentele indicate în literatură pentru condiții de lucru comparabile se deosebesc de multe ori apreciabil.

Valorile date în literatură pentru principalele variabile de operare (temperatură, timp de contact, raport de reactanţi etc.) nu sînt de obicei suficiente pentru caracterizarea condiţiilor de lucru şi pentru a permite reproducerea rezultatelor sau aplicarea unor criterii de similitudine la altă scară de experimentare.

Aceasta se datoreşte în special faptului că s-au publicat puţine date asupra procedeelor efectiv aplicate la scară industrială şi relativ multe date de laborator.[1]

În momentul de faţă se cunosc unele date asupra aplicării industriale a următoarelor procedee de oxidare parţială a hidrocarburilor parafinice gazoase: oxidarea metanului în formaldehidă, a unor gaze naturale conţinînd hidrocarburi C_1—C_4 în scopul fabricării alcoolului metilic şi a formaldehidei, a propanului şi butanului în scopul valorificării alcoolilor, aldehidelor, cetonelor şi acizilor (cu număr mai mic sau egal de atomi de carbon cu ai materiei prime) rezultate simultan, şi a izobutanului în scopul fabricării hidroperoxidului de terţiar butil.

Nu s-au cuprins în această enumerare procedeele denumite de ardere parţială sau „cracare autotermă" cît şi procedeele de fabricare din hidrocarburi, a gazului de sinteză, primele fiind legate de procedeele de descompunere termică, iar ultimele de procedeele bazate pe reacţiile hidrocarburilor cu vapori de apă.

Este evident însă că toate aceste procedee de oxidare parţială cuprind o serie de probleme comune cu procedeele denumite, convenţional, procedee de ardere parţială.

O indicaţie calitativă a variaţiei vitezei reacţiilor de oxidare ale alcanilor C_1—C_4 cu presiunea şi cu greutatea moleculară o constituie compararea temperaturilor la care viteza reacţiilor de oxidare devine măsurabilă pentru diverse presiuni[2] (fig. 59).

În procedeele industriale, alegerea temperaturii de regim este funcţie de alegerea celorlalte variabile interdependente: raportul de reactanţi, timpul de contact, prezenţa promotorilor sau a catalizatorilor, presiunea etc.

Se poate stabili o productivitate economică a instalaţiei pentru mai multe grupe de valori ale acestor variabile.

În general, pentru a evita conversii mari în produşi de ardere completă şi a avea conversii aplicabile economic în produşi de oxidare parţială, se lucrează cu raporturi hidrocarbură/oxigen care variază între 2/1 şi 30/1. Aceasta are drept consecinţă realizarea unor conversii mici şi deci recircularea unor cantităţi importante de gaze. Pe de altă parte, diluarea oxigenului cu azot (sau întrebuinţarea aerului) în acelaşi scop, are acelaşi inconvenient de a duce la conversii mici şi a dilua produşii de reacţie, ceea ce face separarea lor mai costisitoare. Din aceste cauze se întrebuinţează uneori oxigen pur, diluat sau

---

[1] N. C. Robertson, Chimia hidrocarburilor din petrol loc. cit., vol. 2, (1954) p. 365

[2] I. Mitchel, Petroleum Refiner, vol. 35 (1956), p. 179; F. Rust, W. Waughan, Ind. Chem. vol. 41 (1949), p. 1953.

nu cu abur, ceea ce permite separarea ușoară a produșilor de reacție prin condensare.

După majoritatea datelor publicate, vitezele reacțiilor de oxidare în fază gazoasă în prezența catalizatorilor solizi nu sînt suficient de selective, deși unele brevete revendică utilizarea unor astfel de catalizatori (de exemplu

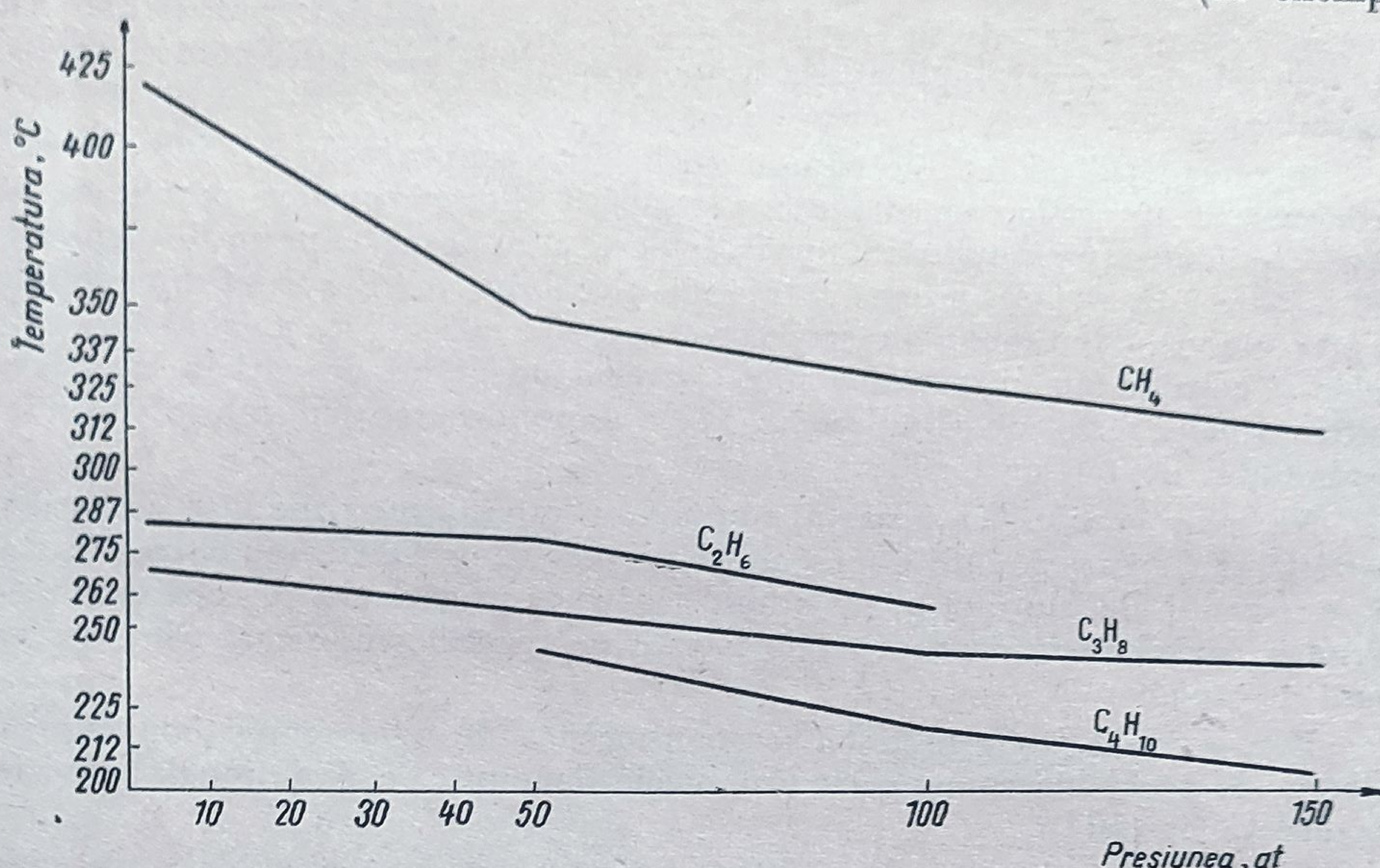


Fig. 59. Temperatura la care viteza de oxidare devine măsurabilă, la diferite presiuni, pentru metan, etan, propan, butan.

fosfat de cupru, săruri de cobalt, de nichel, de crom sau de bariu) în prezența cărora se obțin procente apreciabile de olefine și produse de ardere completă.

În fază lichidă, acțiunea acestor catalizatori este mai selectivă și utilizarea lor mai bine cunoscută.

În sistem omogen, în fază gazoasă, se utilizează ca promotori clorul, acidul clorhidric sau bromhidric, și mai ales oxizii de azot care uneori sînt utilizați și ca agenți de oxidare.

Temperaturile medii (180—250°C) impun în acest caz timpi de contact relativ lungi — de ordinul minutelor — și permit raporturi hidrocarbură/oxigen mici (1/1—1/4), pe cînd la temperaturi mai ridicate (400—600°C), raporturile se inversează.

La presiuni înalte sînt favorizate în general reacțiile de formare a compușilor primari de oxidare (alcooli), pe cînd la presiuni joase sînt favorizate reacțiile de formare a produșilor de oxidare înaintată (cetone, acizi, oxid și bioxid de carbon).

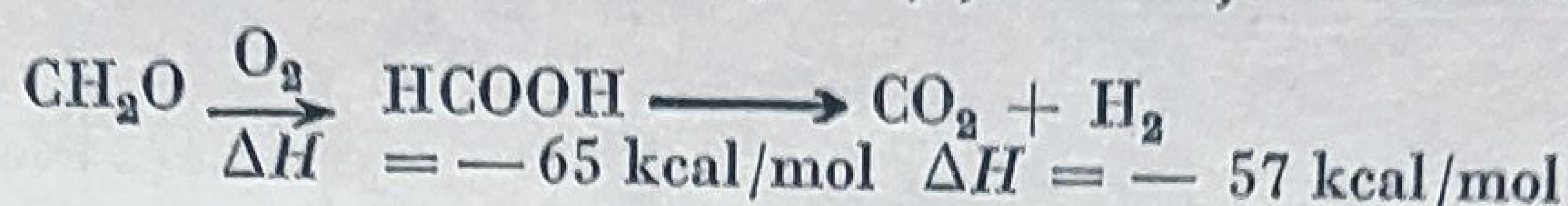
Agenții de oxidare curent întrebuințați sînt aerul, oxigenul pur și, rar, ozonul.

Una din dificultățile principale în aceste procedee este alegerea condițiilor de lucru astfel încît să se evite formarea amestecurilor explozive.

b. Fabricarea formaldehidei prin oxidarea metanului

Principalele surse de formaldehidă sînt procedeele de dehidrogenare a metanolului (obținut prin hidrogenarea oxidului de carbon sau prin oxidarea hidrocarburilor C_2—C_4) și procedeele de oxidare directă a metanului sau a alcanilor C_2—C_4, cu formarea unui amestec mai mult sau mai puțin complex de produși oxigenați din care se separă formaldehida.

S-a văzut mai înainte că reacțiile de descompunere ale formaldehidei ($CH_2O \rightarrow CO + H_2$; $\Delta H = +2$ kcal/mol) și reacțiile de oxidare ulterioară



$$CH_2O \xrightarrow[\Delta H]{O_2} HCOOH \longrightarrow CO_2 + H_2$$
$$\Delta H = -65 \text{ kcal/mol} \quad \Delta H = -57 \text{ kcal/mol}$$

au viteze mai mari decît viteza reacției de oxidare a metanului în formaldehidă la temperatura la care se efectuează această reacție[1].

Este necesar să se lucreze cu timpi de contact relativ mici (< 1s) și cu raporturi hidrocarbură/oxigen mari (> 3) pentru a se mări concentrația reactantului (CH_4) în reacția de formare a formaldehidei și a menține concentrația acesteia la valori mici, astfel încît viteza reacțiilor ulterioare ale formaldehidei să fie, de asemenea, reduse. Chiar în aceste condiții conversiile și randamentele în formaldehidă realizate sînt mici (conversii în jurul a 1% și randamente în jurul a 30%).

Introducerea oxizilor de azot a căror influență face obiectul mai multor interpretări posibile ameliorează conversia pînă la circa 10% [2].

Procedeul industrial, folosit și în țara noastră, se aplică la presiunea atmosferică și comportă următoarele faze : amestecarea metanului cu aer, preîncălzirea acestui amestec la 400°C (prin schimb de căldură cu gazele rezultate din reacție), amestecarea cu oxizi de azot (preparați prin arderea amoniacului în prezența platinei) în proporție de aproximativ 0,01%, în volume, trecerea acestui amestec de gaze în cuptorul de reacție la circa 600°C, răcirea la 200°C (în preîncălzitorul menționat), absorbția formaldehidei într-un turn de spălare cu apă și recircularea gazelor nereacționate (conținînd metan, oxid și bioxid de carbon, oxigen și azot).

Schema recirculației materialelor, indicată mai înainte, se poate urmări în figura 60.

Elementul principal al instalației este cuptorul de reacție format din cîteva zeci de tuburi de „sicromal" (aliaj de Si, Cr, Al) căptușite cu un amestec de oxizi de aluminiu și siliciu, rezistent la temperaturi înalte.

Soluția apoasă de formaldehidă de circa 5—10% este neutralizată cu var, pentru a se îndepărta urmele de acid formic, și apoi distilată sub presiune (4 at). Se obține un distilat care conține 34% formaldehidă, 3% metanol, și 63% apă. Randamentul în formaldehidă (100%) este de 120 g la 1 m³ metan (circa 10%).

Formaldehida se întrebuințează fie sub formă de soluții apoase, fie sub formă de paraformaldehidă, $HO-(CH_2O)_n H$, $n = 8$ pînă la 100, solidă, ușor transportabilă, care se obține prin concentrarea în vid a soluțiilor apoase în vase de aluminiu.[3]

---

[1] M. Patry, P. Monceau, C.R. Acad. Sci., Paris, vol. 221 (1945) p. 259.
[2] Fiat 1085.
[3] J. Walker, Formaldehida, Am. Chem. Soc. monograph 98. Reinhold. New York (1944)

Distilarea şi concentrarea formaldehidei pune probleme teoretice foarte dificile, datorită reacţiei de echilibru în soluţie apoasă dintre formaldehidă şi metilen-glicol : $CH_2O + H_2O \rightleftarrows CH_2(OH)_2$. Distilarea soluţiilor diluate se face sub presiune, obţinîndu-se o concentraţie mai mare de formaldehidă în fază de vapori (în distilat), pe cînd distilarea soluţiilor concentrate se face în

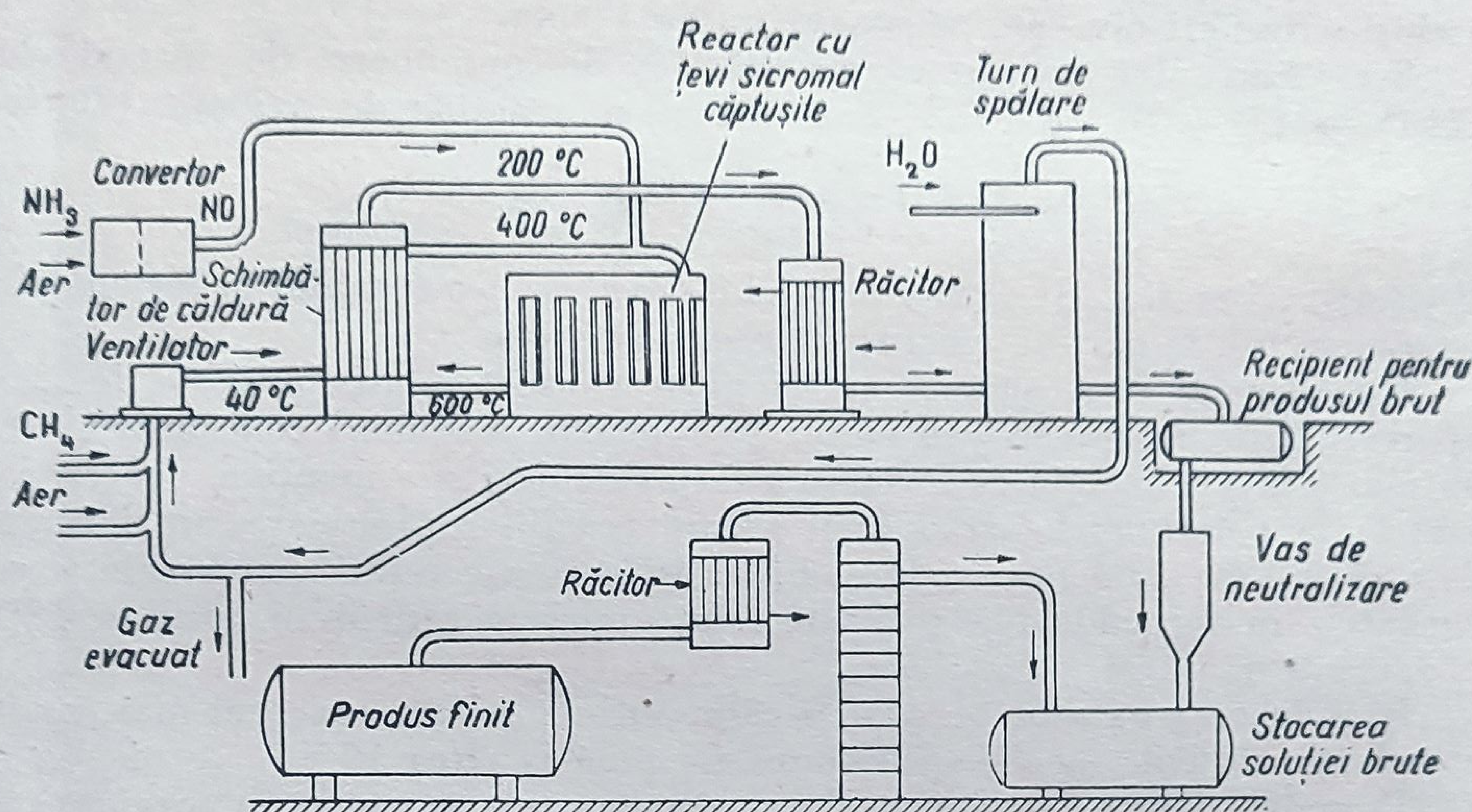
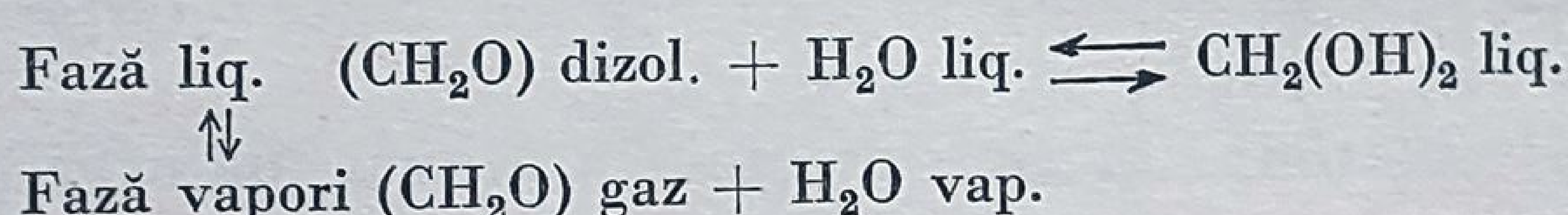


Fig. 60. Schema de principiu a unei instalaţii de oxidare a metanului în formaldehidă.

vid, obţinîndu-se concentraţii mari de formaldehidă în fază lichidă (reziduu), unde precipită paraformaldehidă. Fracţionarea componenţilor este deci funcţie de următoarele echilibre de faze şi de echilibre chimice :



$$\begin{array}{l} \text{Fază liq.} \quad (CH_2O)\ \text{dizol.} + H_2O\ \text{liq.} \rightleftarrows CH_2(OH)_2\ \text{liq.} \\ \qquad\quad \updownarrow \\ \text{Fază vapori}\ (CH_2O)\ \text{gaz} + H_2O\ \text{vap.} \end{array}$$

În fază vapori, echilibrul este deplasat în favoarea formării de CH_2O anhidră cu cît temperatura este mai ridicată. De aceea se distilă sub presiune.

Oxidarea metanului cu aer la presiuni ridicate permite lucrul la temperaturi mai joase şi măreşte mult procentul de alcool metilic, astfel încît la presiuni mai mari decît 50 at, alcoolul metilic devine produsul principal şi se poate obţine cu randamente între 20 şi 25% ; în unele procedee se utilizează în acest scop catalizatori solizi, de exemplu azbest platinat. În acest caz, randamentul de utilizare a metanului este mai mare ; se pare că procedeul este aplicat pe scară industrială[1].

Fabricarea alcoolului pe această cale nu prezintă deocamdată avantaje economice faţă de procedeele de fabricaţie prin hidrogenarea oxidului de carbon sau prin distilarea lemnului.

[1] Chem. Eng., vol. 49 (1942), p. 154.

c. Fabricarea formaldehidei prin dehidrogenarea alcoolului metilic

Date fiind randamentele mici care se obţin în prezent prin procedeul de oxidare directă, cea mai mare parte din producţia actuală de formaldehidă se fabrică prin dehidrogenarea alcoolului metilic, obţinut prin procedeele menţionate mai înainte sau prin distilarea uscată a lemnului. Alcoolul metilic se poate dehidrogena (endoterm) sau oxida (exoterm) în formaldehidă. Pe scară industrială se aplică reacţia de oxidare :



$$CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2O + H_2O; \qquad \Delta H = -38 \text{ kcal/mol.}$$

Se lucrează cu aer, în prezenţă de catalizatori, cei mai întrebuinţaţi fiind sitele de cupru sau de argint metalic. Temperatura de lucru — între 550 şi 600°C, raportul aer/alcool metilic — între 3/1 şi 4/1, timpul de contact — între 1/30 şi 1/100 s.

În ultimul timp se folosesc catalizatori de molibden, de fier sau de vanadiu, care permit temperaturi de lucru în jurul a 300°C. Randamentul este, în general, între 85 şi 90% ; gazele rezultate conţin, pe lîngă azot, 5 — 10% alcool metilic, 20% hidrogen şi procente mici de CO_2, CO şi CH_4. Formaldehida rezultată este reţinută şi concentrată ca în procedeul precedent.

Spre deosebire de dehidrogenarea alcoolului metilic, dehidrogenarea alcoolilor superiori (etilic în acetaldehidă, izo-propilic în acetonă, butilic secundar în metil-etil-cetonă) se face cu rezultate mai bune, fără oxidare propriu-zisă, ci prin dehidrogenare endotermă.

d. Alte procedee de fabricaţie a formaldehidei

Se descriu în literatură procedee de oxidare a metanului în formaldehidă cu aer ozonizat (conţinînd circa 1% ozon), în prezenţa unui catalizator de peroxid de bariu, care conţine 0,5% Ag_2O. Astfel, s-ar obţine conversii de 25% şi randamente de 90%, lucrînd la temperaturi mult mai joase (100 — 120°C).

e. Întrebuinţările formaldehidei

Mai mult decît jumătate din producţia de formaldehidă este întrebuinţată la fabricarea răşinilor sintetice (bachelită, răşini de uree, de cazeină etc.). O parte importantă este consumată la fabricarea hexametilen-tetraminei, iar restul se distribuie între diferite industrii chimice.

f. Oxidarea omologilor metanului C_2—C_4[1]

Hidrocarburile alifatice se oxidează mai uşor pe măsură ce creşte numărul atomilor de carbon. Conducerea reacţiei de oxidare şi limitarea ei la produşi de oxidare intermediari este, şi în acest caz, mai uşoară la presiuni înalte. Se obţine un număr mai mare de produşi diferiţi (aldehide, alcooli, cetone, acizi);

[1] F. Broich. Erdől u. Kohle 1963 p. 284; Industrial Chemist 1962 p. 553.

la presiuni înalte se formează alcooli care conţin unul sau doi atomi de carbon mai puţin în moleculă, pe cînd la presiuni joase se formează alcooli cu un număr mult mai mic de atomi de carbon (alcooli inferiori) şi acizi. *În procedeele de oxidare la presiuni relativ joase* (20 — 30 at) se lucrează de obicei cu raporturi aer/hidrocarbură mari (3/1 — 5/1), iar întregul amestec este diluat cu vapori de apă în proporţie de 1/3 — 1/6 (amestec/abur). *În procedeele de oxidare la presiuni înalte* (100 — 300 at) se lucrează de cele mai multe ori cu raporturi aer/hidrocarbură mici (1/1 — 1/10).

Prin oxidarea etanului la 10 at şi 262°C cu un raport oxigen/etan de 1/4 şi un timp de contact de 40 s, se obţin circa 67% produşi de oxidare parţială alcooli (etilic, metilic), aldehide (acetică, formică), acizi (acetic, formic) etc. Restul etanului este transformat în produşi de ardere completă.

Prin oxidarea propanului şi a butanului se formează un amestec de alcooli şi de aldehide analog celui menţionat mai înainte, obţinîndu-se în plus compuşi cu trei şi patru atomi de carbon. Astfel, oxidarea propanului la 150 at, la 350°C, la un timp de contact de 10 s şi la un raport oxigen/propan de 1/11 dă un condensat care conţine : alcooli (izopropilic, etilic, metilic), aldehide (acetică, formică), acetonă, acizi etc.

Rezultatele cele mai avantajoase se obţin cu raporturi oxigen/hidrocarbură mici şi la conversii mici în produşi de oxidare. Întrebuinţarea catalizatorilor gazoşi, de tipul HBr, permite, după unii autori, obţinerea unor randamente mari în produşi de oxidare incompletă. Astfel, un amestec de două părţi propan, două părţi oxigen şi o parte HBr dă după un timp de contact de 3 s, la 188°C, un randament de 76% acetonă şi 11% acid propionic.

Aplicarea industrială a acestor procedee este legată de posibilitatea de separare economică a produşilor de reacţie dintr-un amestec atît de complex.

Condiţiile de lucru aplicate. În principalele procedee industriale de oxidare a hidrocarburilor parafinice C_1—C_4 sînt enumerate în tabela 22.

După unele date statistice, procedeele de oxidare a propanului şi butanului se aplică în ultimii ani pe o scară industrială din ce în ce mai mare. Astfel, în S.U.A. în 1954 s-au supus oxidării[1] circa 23 000 t propan-butan, obţinîndu-se 25% din producţia totală de formaldehidă şi 7% din producţia totală de metanol.

g. Oxidarea hidrocarburilor parafinice superioare lichide şi solide[2] Fabricarea acizilor graşi. Perspective

Procedeele de oxidare a hidrocarburilor parafinice superioare în acizi graşi sînt cunoscute de mult timp (primele brevete datează din 1868), dar dat fiind multiplele perspective de valorificare pe care le oferă ele fac obiectul unor continue perfecţionări.

---

[1] Chem. Eng. (1955), p. 266.

[2] V. Tîşkovski, B. Freidin, Himiia i tehnologhia topliv i masel, vol. 2 (1959), p. 25; BIOS 274, 748, 805, FIAT 213, 362; I. Drimuş, Rev. Chimie A.S.I.T. nr. 6 (1955) 269; H. Pardun, R. Kuchinka, Erdöl und Kohle, vol. 3 (1950), p. 109; F. Wihka, *Fabricarea acizilor graşi prin oxidarea hidrocarburilor*, J. Borth, Leipzig (1940).

Obiectul principal al acestor fabricații este producerea de acizi analogi acelora din grăsimile naturale (C_{12}—C_{18}), utilizabili la detergenți. În afară de perfecționarea continuă a tehnologiei acestei fabricații, obiectul ei a fost extins în ultimii ani și la fabricarea alcoolilor saturați [1] cu același număr de atomi de carbon (C_{12}—C_{18}) și mai recent la obținerea acizilor dicarboxilici [2].

În general au fost utilizate drept materii prime parafine lichide și solide (cu puncte de topire între 28 și 52°C) separate din țiței și parafine solide provenite de la distilarea cărbunilor de pămînt sau de la fabricarea benzinei sintetice după Fischer-Tropsch.

Pe scară redusă s-au folosit și fracțiuni lichide (lampant, motorină) și uneori ceruri naturale (cerezine cu puncte de topire ridicate 70—80°C) [3] cum și fracțiunile parafinoase brute separate în instalațiile de deparafinare a uleiurilor lubrifiante („gaci", „petrolatum").

Experimental s-a constatat că la oxidarea în fază lichidă a hidrocarburilor parafinice superioare se obțin, în anumite condiții de lucru, proporții apreciabile — circa 50% — de acizi grași avînd, în medie, circa jumătate din numărul de atomi de carbon ai parafinei inițiale.

Astfel, la oxidarea hidrocarburii parafinice cu 35 atomi de carbon $C_{35}H_{72}$ (pentatriacontanul) se obțin în cea mai mare parte acizi cu 16 și 18 atomi de carbon, acidul cu cel mai mare număr de atomi de carbon, identificat în produșii de oxidare avînd numai 22 atomi de carbon. La oxidarea hexadecanului ($C_{16}H_{34}$ cetanul) se formează, de asemenea, acizi avînd între 6 și 9 atomi de carbon.

Întrucît scopul principal al acestor procedee este obținerea unor acizi analogi acizilor din grăsimile naturale (C_{12}—C_{18}) se supun oxidării parafine avînd în medie C_{18}—C_{30} greutăți moleculare medii 280 — 400 și puncte de topire 48 — 52°C. După unii autori, cele mai bune rezultate s-au obținut cu fracțiuni înguste corespunzînd greutăților moleculare medii 270 — 340 și avînd între C_{19} și C_{24}.

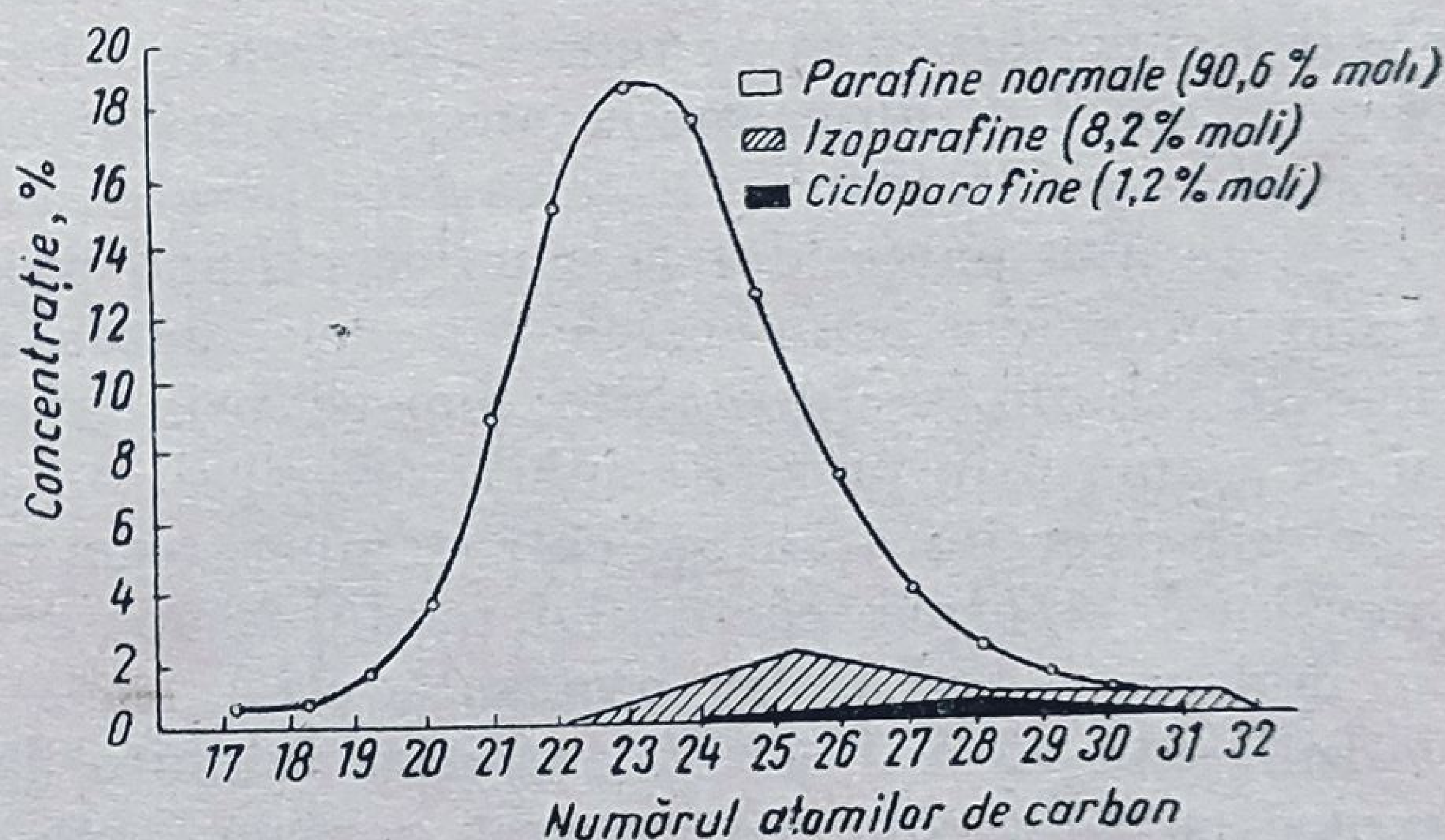


Fig. 61. Conținut procentual în diferitele clase de hidrocarburi după greutatea moleculară într-o parafină comercială.

Parafinele solide din țițeiuri conțin în majoritate parafine liniare, așa cum au arătat analize recente cu spectrograful de masă [4]. Repartiția acestora în funcție de numărul atomilor de carbon este dată în figura 61.

---

[1] A. Bașkirev, V. Kamzoldin, M. Sokova, P. Andreeva, Doklady Akad. Nauk SSSR, vol. 118 (1958), p. 149.
ibid., *Aspecte din chimia hidrocarburilor*, Edit. Acad. R.P.R. 51 (1960); N. Veeizorieva, Himiia i tehnologhia topliv i masel, nr. 1 (1960), p. 24.

[2] V. Tîscovski, M. Levina, Him. Nauk Prom-st SSSR, nr. 4 (1960), p. 272; B. Moldavski, ibid., nr. 2 (1960), p. 112.

[3] C. Debie, *Tehnologie petrochimică*, Edit. tehnică (1961), p. 118.

[4] Neal, P. Neir, Anal. Chem., vol. 23 (1951), p. 843.

Parafinele de altă proveniență (de exemplu din cărbuni sau de la diverse variante ale procedeului Fischer-Tropsch) pot conține 15—20% hidrocarburi ramificate, iar fracțiunile parafinoase brute („gaci", „petrolatum") cu punct de topire coborît pot conține și hidrocarburi ciclice[1]. Compoziția fracțiunilor lichide (lampant, motorină) este funcție de natura țițeiului din care au fost separate și de procesele de prelucrare aplicate. Conținutul în „ulei" al parafinelor solide este un criteriu important pentru alegerea materiilor prime supuse oxidării.

Pe lîngă acizii grași, se formează în cursul oxidării parafinelor procente variabile de : acizi inferiori, hidroxizi-acizi, acizi dicarboxilici, cetone, lactone, esteri, alcooli etc.

Cinetica reacțiilor de oxidare a parafinelor superioare. Distribuția produșilor enumerați mai sus în amestecul de reacție rezultat la oxidare este funcție de variația relativă a vitezelor diferitelor reacții paralele sau succesive care pot avea loc în diferite condiții de lucru.

Viteza globală de transformare a hidrocarburilor din fracțiunile parafinoase grele în produși de oxidare variază în limite largi cu factorii care intervin întotdeauna în cinetica proceselor chimice și care au fost enumerați mai înainte : temperatura, presiunea, raportul de reactanți, eficacitatea contactării fazelor (în cazul de față gaz-lichid), structura și greutatea moleculară medie a hidrocarburilor din amestec, prezența promotorilor, a inhibitorilor (sau a impurităților care pot juca rol de inhibitori), a catalizatorilor etc.

Se cunosc puține date cantitative asupra cineticii reacțiilor de oxidare ale alcanilor superiori în stare pură [2] (pentadecan, hexadecan, tetratriacontan etc.) și acestea nu sînt totdeauna comparabile cu condițiile aplicate industrial pentru oxidarea amestecurilor de hidrocarburi parafinoase de diverse proveniențe.

Pe de altă parte, datele cinetice privind oxidarea fracțiunilor parafinoase nu sînt totdeauna comparabile între ele, datorită marii diversități de materii prime întrebuințate (deosebite uneori prin greutatea moleculară medie dar mai cu seamă prin prezența inhibitorilor) și, de asemenea, datorită diversității de condiții experimentale aplicate (temperatura, modul de contactare gaz-lichid, dimensiunile și forma reactorului, modul de operare a instalației pînă la conversie mai mult sau mai puțin avansată etc.).

Influența naturii și concentrației inhibitorilor (după unii autori[3] : fenoli, compuși cu sulf, compuși cu azot, „rășini" etc.) este mai puțin cunoscută. Durata perioadei inițiale de inducție scade cu creșterea temperaturii și cu creșterea concentrației în hidrocarburi parafinice liniare.

Durata perioadei de inducție poate atinge cîteva ore și este foarte importantă pentru operarea instalației.

Într-adevăr, viteza reacțiilor de oxidare, la temperaturile în general aplicate industrial (120—130°C) și în prezența catalizatorilor (frecvent 0,1—0,25% $KMnO_4$) poate fi, după terminarea perioadei de inducție, apreciabilă. Aceasta

[1] N. Manikovskaia, Himiia i tehnologhia topliv i masel SSSR, nr. 5 (1959) p. 38. Lucrarea conține un studiu sistematic al relațiilor dintre distribuția hidrocarburilor din diferite clase în fracțiunile parafinoase supuse oxidării și proprietățile acizilor grași obținuți.

[2] A. Bașkirev, *loc. cit.*; V. Tîskovski, *loc. cit.*

[3] BIOS 805; BIOS 1560.

se poate datori acumulării în timpul unei perioade de inducție lungi, a unei concentrații mari de compuși peroxidici care pot iniția, după dispariția inhibitorilor, reacții de oxidare radicalică înlănțuite ramificate, care au viteze mult mai mari decît reacțiile din perioada inițială. Practic, fenomenul acesta se manifestă prin degajarea unei cantități mari de căldură într-un timp foarte scurt, imediat după perioada de inducție, ceea ce determină, în condițiile obișnuite de lucru, o creștere bruscă a temperaturii în reactor. Temperatura în reactor poate atinge astfel un nivel defavorabil distribuției optime a produșilor reacțiilor de oxidare parțială.

Este suficient să se menționeze că oxidarea unei tone de parafină, în condițiile arătate mai sus, poate degaja circa 500 000 kcal. Posibilitățile de transfer al acestei cantități de căldură sînt evident funcție de repartiția ei în timp.

Din această cauză, industrial se lucrează la începutul operației la temperaturi ceva mai ridicate (circa 130°C) decît temperaturile de regim pentru a scurta perioada de inducție și după terminarea acesteia, cînd are loc „amorsarea" reacției, se lucrează la temperaturi mai joase (105—120°C).

Viteza reacțiilor de formare a produșilor de oxidare cu greutăți moleculare mici (acizi, cetone și aldehide inferioare), crește mai mult cu temperatura decît crește viteza reacțiilor de formare a acizilor superiori cu greutăți moleculare apropiate de acelea ale hidrocarburilor inițiale.

Viteza reacțiilor de formare a produșilor oxigenați inferiori crește și cu creșterea conversiei procentuale globale în produși de oxidare, ceea ce indică un mecanism de formare a produșilor cu greutăți moleculare mici prin reacții succesive, așa cum se va vedea de altfel mai departe.

În consecință, atunci cînd scopul principal al oxidării parafinelor este fabricarea acizilor grași superiori (C_{12} — C_{18}), se conduce operația astfel încît conversia globală în produși de oxidare să nu depășească circa 50—60%, iar restul materialului recuperat se recirculă. Valoarea aceasta a conversiei optime a fost stabilită experimental, la scară industrială. În unele din instalațiile industriale discontinue descrise în literatură, timpul utilizat în acest scop variază între 10 și 30 ore.

Date asupra variației distribuției produșilor (acizi inferiori și acizi superiori, alcooli și combinații carbonilice) a publicat recent V. Tîscovski [1], pentru cazul oxidării unor fracțiuni de lampant greu (p. f. 240—350°C) (fig. 62).

Distribuția produșilor a fost urmărită și în cazul oxidării unei hidrocarburi pure (pentadecanul) (fig. 63).

În unele determinări cu caracter tehnologic[2] (fig. 64) cinetica procesului industrial de oxidare a parafinei în prezența a 0,25% $KMnO_4$ se caracterizează prin variația cu temperatura a timpului necesar pentru a obține un amestec de reacție cu un indice de saponificare de circa 120 (ceea ce, calculat în acid stearic, reprezintă o conversie de circa 60% în acizi grași superiori).

S-a văzut în partea introductivă a acestui capitol că viteza proceselor de oxidare crește cu presiunea totală din sistem cum și cu presiunile parțiale ale reactanților gazoși (hidrocarburi și oxigen).

---

[1] V. Tîskovski, Him. Nauk prom-st SSSR, nr. 3 (1959), p. 21; C. Paquot, M. Guursac, Bull. Soc. Chim. France 5e série (1950), p. 172; H. Pardun, R. Kuchinka Erdöl und Kohle, nr. 3 (1950), p. 109.

[2] F. Asinger, *Chimia și tehnologia parafinelor*, loc. cit., p. 501.

În cazul hidrocarburilor parafinice superioare (solide sau lichide), care se oxidează în fază lichidă, creşterea presiunii parţiale de oxigen în sistemul hidrocarbură lichidă-aer se poate realiza lucrînd fie la presiuni totale ridicate

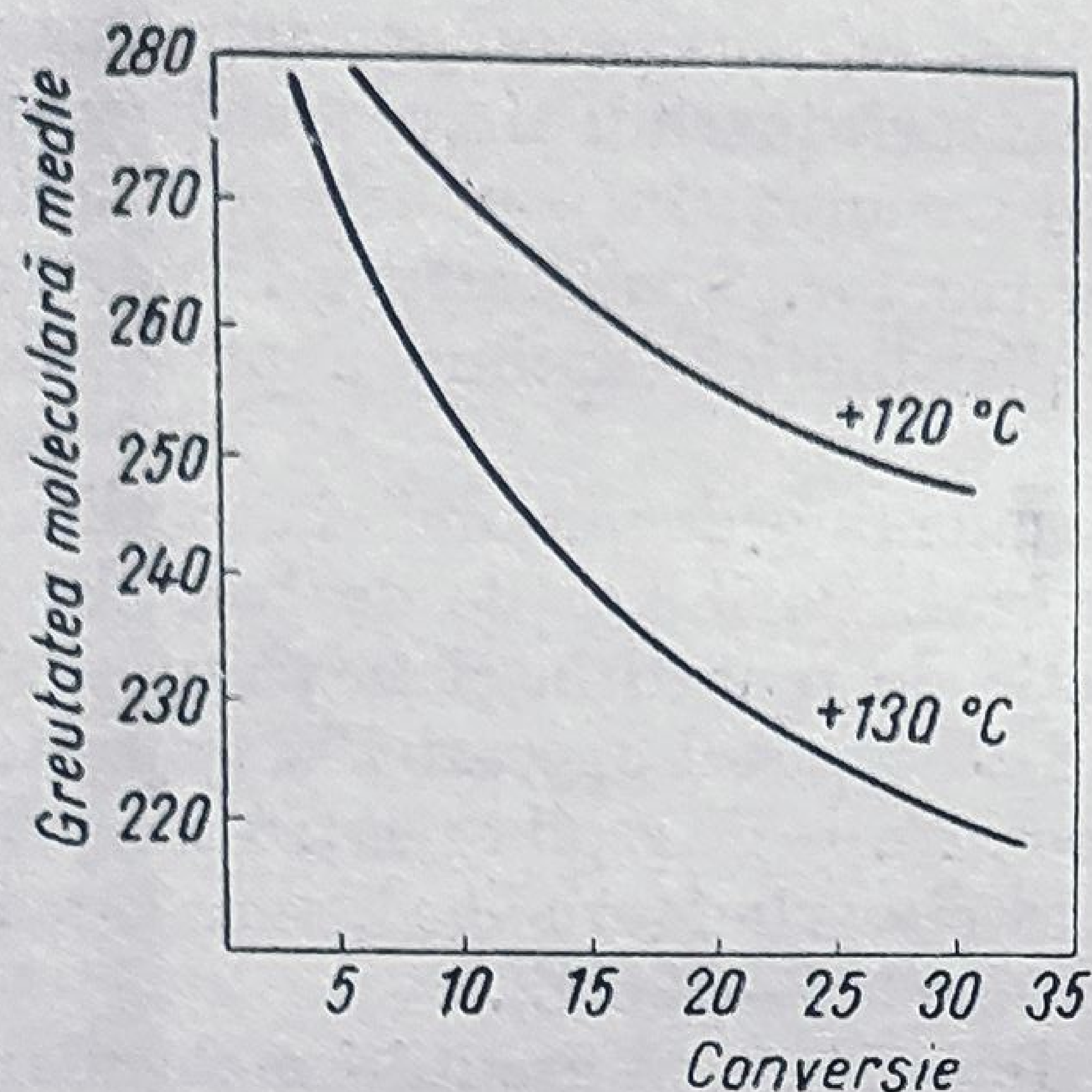


Fig. 62. Variaţia greutăţii moleculare a acizilor obţinuţi la oxidarea unei fracţiuni de ţiţei cu p. f. 240 — 350°C cu conversia. Produşi de oxidare obţinuţi la 120 şi la 130°C.

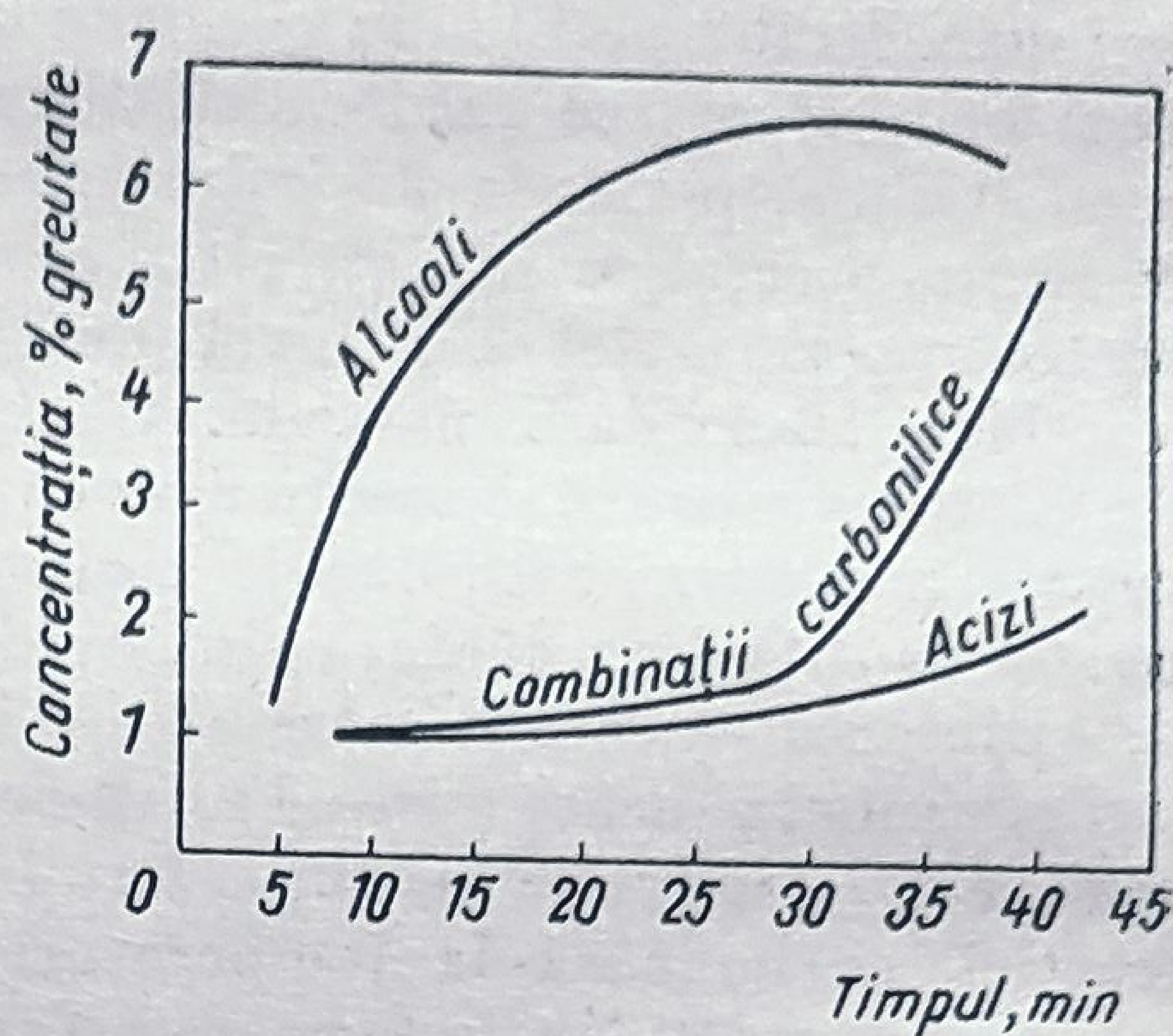


Fig. 63. Variaţia conversiei în diferite clase de produşi oxigenaţi cu durata reacţiei de oxidare a pentadecanului la 130°C.

(de exemplu 60 at), fie cu amestecuri de oxigen şi azot mai concentrate în oxigen.

După unele date din literatură[1], deşi creşterea vitezei de oxidare obţinută la aplicarea industrială a ambelor posibilităţi este apreciabilă (de la simplu la

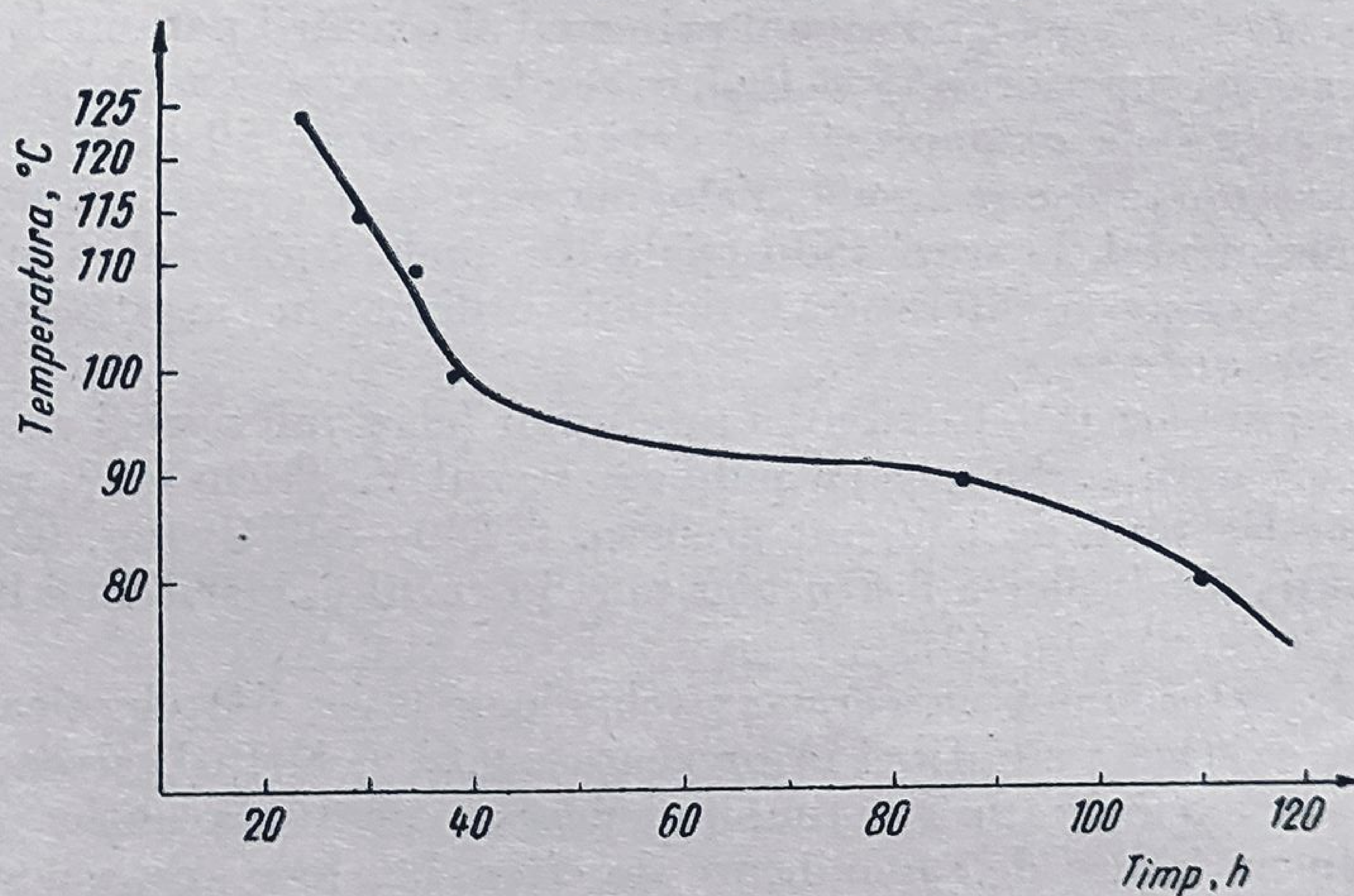


Fig. 64. Variaţia timpului necesar pentru obţinerea unui indice de saponificare de circa 119—126 cu temperatura la oxidarea parafinei în prezenţă de 0,25% $KMnO_4$.

cvadruplu în unele cazuri) se pare că aceste procedee nu se mai aplică în momentul de faţă. Este probabil că avantajele unei creşteri a productivităţii instalaţiei

[1] F. Asinger, *loc. cit.* p. 502; F. Goldstein, *loc. cit.* (1958), pp. 61, 62.

nu compensează investițiile mai mari și uzura utilajelor de presiune ridicată.

Un studiu cinetic cantitativ al influenței diferiților catalizatori utilizați industrial la oxidarea parafinelor superioare a fost publicat recent[1].

Rezultatele obținute de acești cercetători arată o corelație între starea de valență a manganului (Mn^{7+}, Mn^{4+}, Mn^{2+}) în diferitele sale combinații (oxizi, stearat, naftenat) și cinetica perioadei inițiale de oxidare, ceea ce este o contribuție importantă la cunoașterea posibilităților de evaluare a perioadei de inducție.

Pentru fabricarea acizilor grași, întrebuințarea catalizatorilor de mangan (oxizi superiori de mangan obținuți din permanganatul de potasiu adăugat inițial, stearați, naftenați, acetați de mangan, MnO_2, prezența potasiului pe lîngă mangan s-a dovedit importantă) este extrem de largă; mai rar se indică utilizarea catalizatorilor de cobalt și uneori la scară de laborator a peroxizilor organici.

Recent, în R.P.R.[2] s-a pus la punct un procedeu de oxidare a parafinei în prezența radiațiilor penetrante γ, care determină viteze de reacție suficient de mari pentru a face inutilă întrebuințarea catalizatorilor de mangan.

O nouă perspectivă de dezvoltare a proceselor de oxidare ale parafinei a deschis utilizarea acidului boric drept catalizator, ceea ce a permis obținerea unor conversii mari în alcooli superiori[3].

În sfîrșit, cinetica reacțiilor de oxidare este mult influențată de eficacitatea contactării oxigenului gazos cu parafina lichidă (în stare topită), dar puținele date publicate în această privință nu conțin decît unele indicații calitative asupra sistemelor de dispersie a gazului în lichid și nu permit stabilirea unor corelații utilizabile în relații de similitudine cantitative.

Se indică[4] astfel diferențele de viteze de reacție pentru turnuri de reacție cu umplutură de inele Raschig sau cu placă de distribuție a gazelor, și debitele de aer (se indică de exemplu debite de 40—60 m^3 aer/tonă parafină/oră pentru turnuri de reacție cu un volum de 50—60 m^3 dar la care nu se precizează raportul înălțime-diametru și deci viteza de curgere a aerului).

Mecanismul de reacție. Aplicarea teoriei reacțiilor radicalice înlănțuite a lui N. Semenov reacțiilor de oxidare ale parafinelor superioare arată posibilitatea formării unui număr foarte mare de produși diferiți.

S-a văzut mai înainte că între viteza reacțiilor de oxidare la atomi de carbon primari, secundari și terțiari există deosebiri importante. În ultimii ani s-a arătat[5] experimental că între vitezele de oxidare ale diferitelor grupe metilenice

---

[1] B. Freidin, V. Tîskovski, Himiia i tehnologhia topliv i masel, nr. 12 (1959), p. 25; v. și H. Prückner, Chem. Techn., nr. 4 (1952), p. 196; D. Orecikin, N. Popova, A. Fedorov, Himiia i tehnologhia topliv i masel, nr. 7 (1960), p. 26.

[2] A. Drăguț, G. Ioanid, I. Drimuș, V. Dumitrescu, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. 9 (1958), p. 580.

[3] A. Bașkirev, *loc. cit.*

[4] F. Asinger, *loc. cit.*, p. 503.

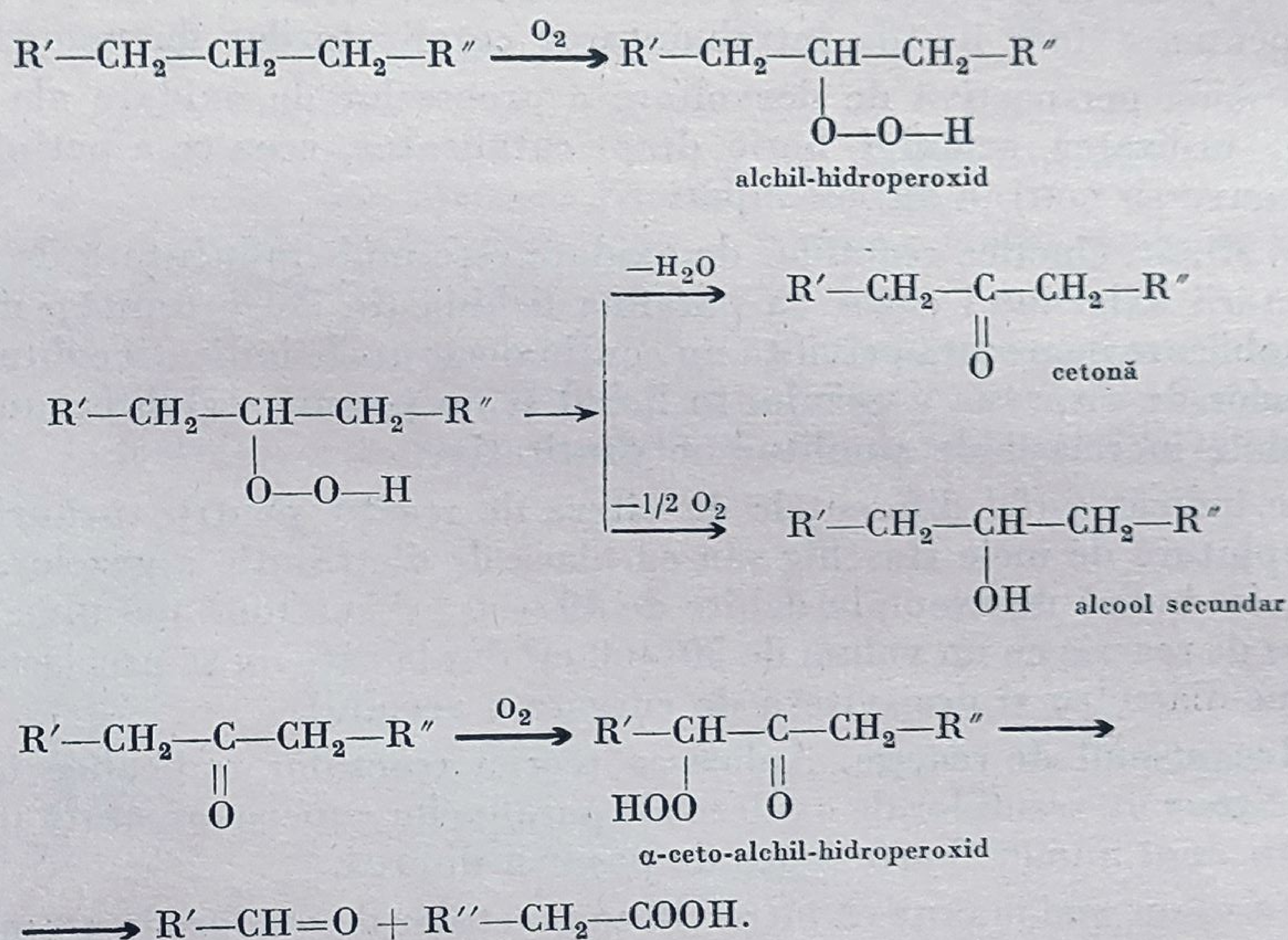
[5] A. Bașkirev, *loc. cit.*; V. Tîskovski, *loc. cit.*; L. Benton, M. Wirth, Nature, vol. 171 (1953), p. 260. Puncte de vedere deosebite sînt expuse de: I. Ivanov, K. Savinov, P. Thakkoskaga, Doklady Akad. Nauk SSSR, vol. 72 (1950), p. 903; C. Pope, J. Dyksta, G. Edgar, J. Am. Chem. Soc., vol. 51 (1929), p. 2203; G Knorre, K. Maizus, K. Obikova, M. Emanuel, Uspehi himii SSSR, nr. 4 (1957), p. 416.

din lanțul unei hidrocarburi parafinice liniare nu sînt diferențe apreciabile cu actualele noastre mijloace de măsură. Distribuția produșilor de oxidare primară (hidroperoxizi, alcooli) corespunde în acest caz unei distribuții statistice.

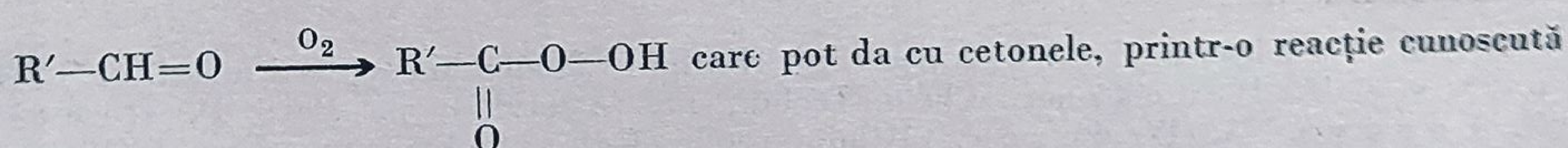
Natura și distribuția produșilor de oxidare mai înaintată (derivați carbonilici, acizi, lactone, ester) obținuți în diferite condiții de lucru permit — în lipsa datelor cinetice — propunerea mai multor scheme diferite de reacții radicalice succesive. Acestea se deosebesc între ele mai cu seamă prin tipul reacțiilor atribuite alchilhidroperoxizilor (R′—CH—R″) formați în prima treaptă.



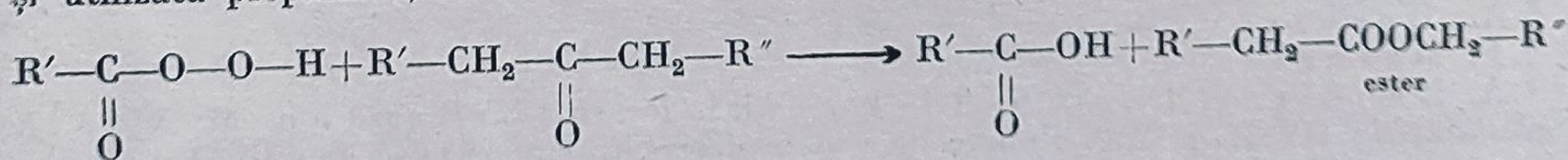
După unele[1] din aceste scheme, produșii oxigenați s-ar forma prin următoarea succesiune de reacții în care, pentru moment, se face abstracție de natura radicalilor liberi formați intermediar pentru a avea o imagine de ansamblu mai ușor accesibilă :



Aldehidele se pot oxida mai departe în peracizi :

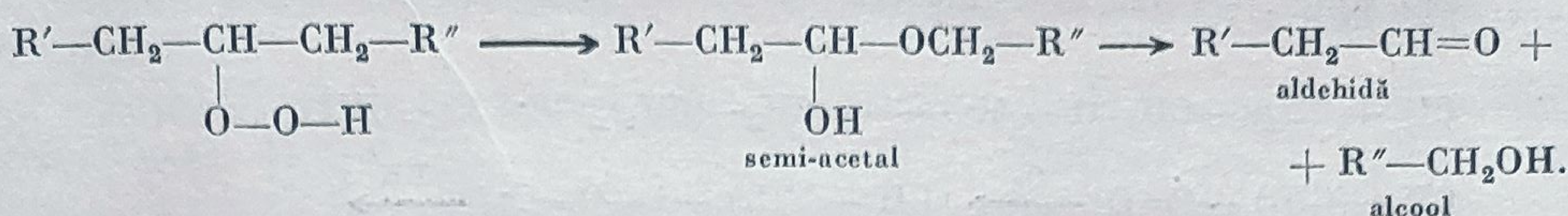


care pot da cu cetonele, printr-o reacție cunoscută și utilizată preparativ, esteri :



[1] W. Langebek, W. Pritzkow, Chem, Techn., nr. 4 (1952), p. 391; W. Pritzkow, Chem. Ber., vol. 87 (1954), p. 1668; Kharasch, J. Org. Chem., vol. 15 (1950), p. 748.

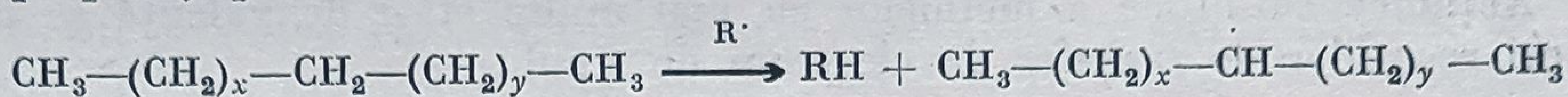
Pe de altă parte, alchil-peroxizii se pot descompune și după schema[1]:



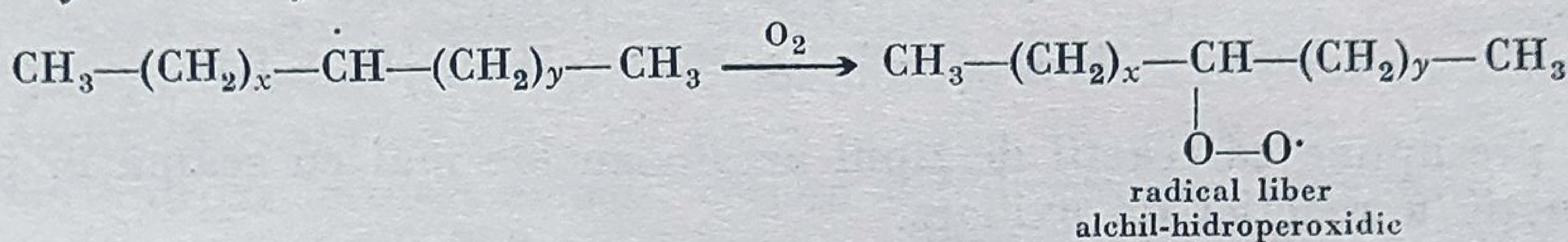
Acetali se pot forma și după alte succesiuni de reacții.

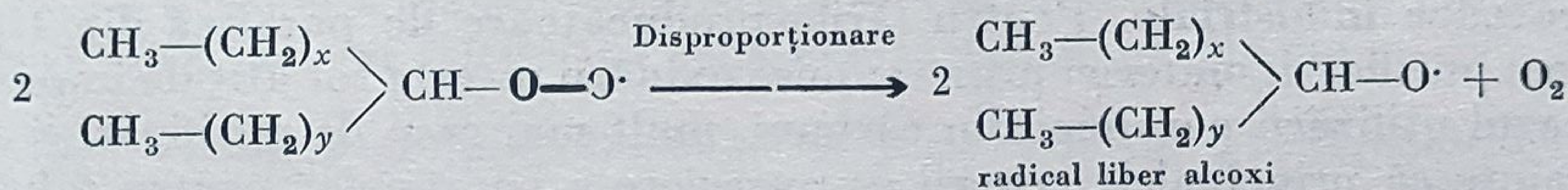
Alcoolii secundari se pot oxida mai departe în cetone, care intră în succesiunea de reacții de mai sus.

O serie întreagă de cercetări recente[2] au dus la propunerea unor scheme de reacții radicalice succesive pe baza studiilor comportării unor hidroperoxizi puri preparați pe alte căi. Una din aceste scheme este dată mai jos:

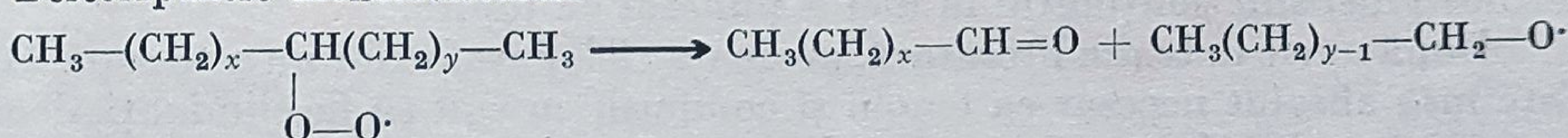


Reacția de inițiere este determinată de prezența promotorilor sau termic



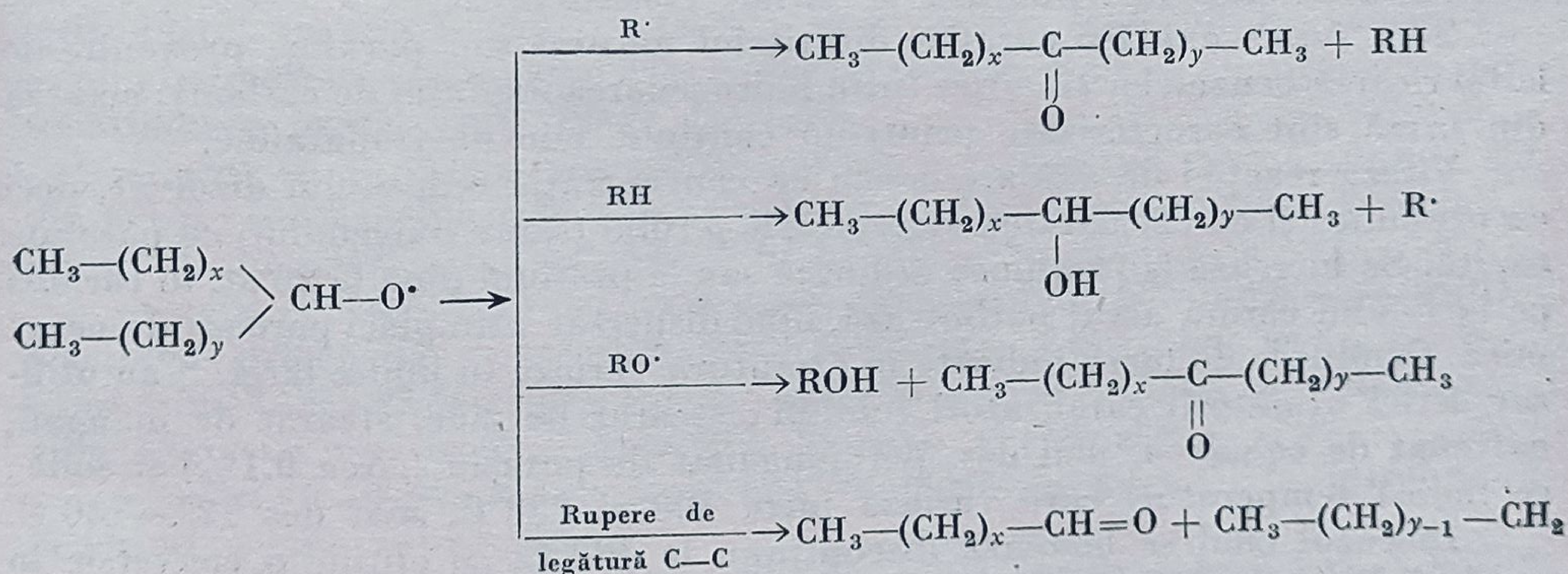


sau: Descompunere monomoleculară



și apoi





[1] A. Rieche, Angew. Chem., vol. 51 (1938), p. 707. Schema aceasta este discutată și de Kharasch, *loc. cit.*; P. Bartlett, J. Cotman, J. Am. Chem., Soc., vol. 72 (1950), p. 3095.

[2] V. Tîskovski, *loc. cit.*; G. Knorre și colab., *loc. cit.*; D. Walsch, Trans. Faraday Soc., vol. 43 (1947), pp. 297, 305; V. Vaughan, T. Rusk, *Chimia hidrocarburilor din petrol, loc. cit.*, vol. 2 (1954).

Formarea acizilor se poate datori[1] reacțiilor de extragere a hidrogenului din aldehide :

$$CH_3-(CH_2)_x-CH=O + R^\cdot \longrightarrow CH_3-(CH_2)_x-C^\cdot=O + RH$$

$$\underset{\text{radical liber carbonilic}}{CH_3-(CH_2)_x-\dot{C}=O} \xrightarrow{O_2} \underset{\text{radical liber peracidic}}{CH_3-(CH_2)_x-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-O-O^\cdot} \xrightarrow[-R^\cdot]{RH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{peracid}}{CH_3-(CH_2)_x-\underset{\substack{\|\\O}}{C}-O-O-H} \longrightarrow CH_3-(CH_2)_x-COOH + \underset{\text{(cedat unui agent reducător)}}{1/2O_2}$$

Acțiunea catalitică a metalelor cu mai multe stări de valență se poate datori reacțiilor de transfer de electroni de tipul :

$$Mn^{2+} + R-O-O-H \longrightarrow Mn^{3+} + RO^\cdot + HO^\cdot$$
$$Mn^{3+} + R-O-O-H \longrightarrow Mn^{2+} + R-O-O^\cdot + H^+$$

Se presupune că reacții de tipul acesta au loc mai cu seamă în perioada de inducție a reacției de oxidare.

Procedee industriale. Pentru țările producătoare de parafină din țițeiuri, problema purificării materiei prime supuse oxidării nu este tot atît de importantă ca în cazul utilizării parafinei din cărbuni, mult mai greu de purificat. S-a spus mai înainte că principalele criterii de apreciere a parafinelor pentru fabricarea acizilor grași sînt conținutul în ulei și punctul de topire.

După unele date din literatură, prezența cicloparafinelor nu este supărătoare. Este însă absolut necesar ca fenolii și compușii cu sulf să fie eliminați, deoarece otrăvesc catalizatorii. Se recomandă, în general, o parafină cu densitate cît mai mică și cu punct de topire cît mai mare (50—52°C). S-au utilizat cu succes și parafine cu puncte de topire scăzute, conținînd ulei („gaci"), în special pentru fabricarea acizilor întrebuințați la unsori consistente.

S-au supus oxidării parafine din țițeiul natural sau parafine provenite de la fabricarea benzinelor sintetice (prin hidrogenarea oxidului de carbon); acestea din urmă sînt caracterizate printr-un conținut mic de izoparafine.

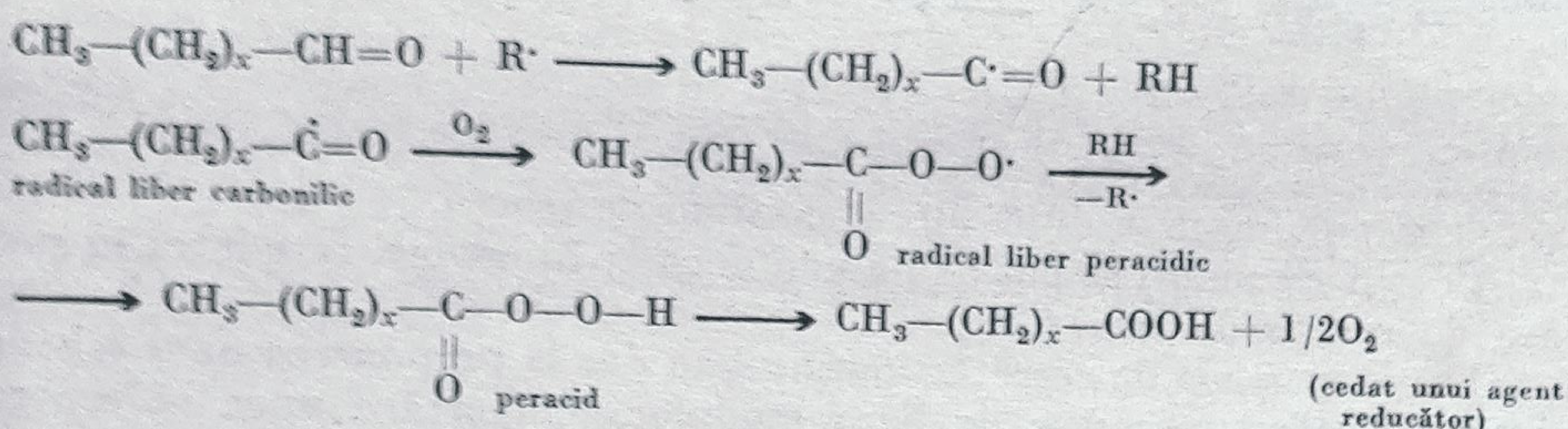
Viteza reacției de oxidare crește cu concentrația oxigenului dizolvat, deci cu presiunea și cu eficacitatea amestecării aerului (sau a oxigenului) cu parafina topită. Se lucrează la presiunea ordinară sau la presiuni pînă la 20 at, în turnuri pe la fundul cărora aerul barbotează, fiind dispersat prin plăci poroase de ceramică. Condițiile de lucru indicate în literatură variază în limite largi. S-au utilizat astfel următorii catalizatori solubili : stearat de zinc, stearat de mangan, naftenat de cobalt și, mai des, permanganat de potasiu (circa 0,1%) și sodă; se indică temperaturi care variază între 100 și 250°C, mai des 125—130°C.

În cazul cînd se lucrează discontinuu la 130°C, se obține o conversie în produși de oxidare de circa 50%, în timp de 15 pînă la 30 de ore. Acest timp poate fi diminuat la creșterea presiunii de lucru. Se poate de asemenea lucra în procedeu continuu cu conversii mici (sub 50%) în acizi grași.

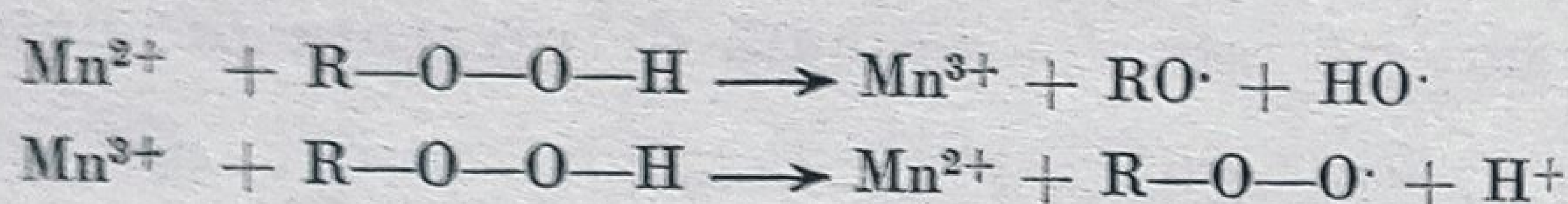
---

[1] Gu-Bo-e U Cijen-Siac, M. Sapira, Himiia i tehnologhia topliv i masel, nr. 10 (1959), p. 10.

Formarea acizilor se poate datori[1] reacțiilor de extragere a hidrogenului din aldehide :



Acțiunea catalitică a metalelor cu mai multe stări de valență se poate datori reacțiilor de transfer de electroni de tipul :



Se presupune că reacții de tipul acesta au loc mai cu seamă în perioada de inducție a reacției de oxidare.

Procedee industriale. Pentru țările producătoare de parafină din țițeiuri, problema purificării materiei prime supuse oxidării nu este tot atît de importantă ca în cazul utilizării parafinei din cărbuni, mult mai greu de purificat. S-a spus mai înainte că principalele criterii de apreciere a parafinelor pentru fabricarea acizilor grași sînt conținutul în ulei și punctul de topire.

După unele date din literatură, prezența cicloparafinelor nu este supărătoare. Este însă absolut necesar ca fenolii și compușii cu sulf să fie eliminați, deoarece otrăvesc catalizatorii. Se recomandă, în general, o parafină cu densitate cît mai mică și cu punct de topire cît mai mare (50—52°C). S-au utilizat cu succes și parafine cu puncte de topire scăzute, conținînd ulei („gaci"), în special pentru fabricarea acizilor întrebuințați la unsori consistente.

S-au supus oxidării parafine din țițeiul natural sau parafine provenite de la fabricarea benzinelor sintetice (prin hidrogenarea oxidului de carbon); acestea din urmă sînt caracterizate printr-un conținut mic de izoparafine.

Viteza reacției de oxidare crește cu concentrația oxigenului dizolvat, deci cu presiunea și cu eficacitatea amestecării aerului (sau a oxigenului) cu parafina topită. Se lucrează la presiunea ordinară sau la presiuni pînă la 20 at, în turnuri pe la fundul cărora aerul barbotează, fiind dispersat prin plăci poroase de ceramică. Condițiile de lucru indicate în literatură variază în limite largi. S-au utilizat astfel următorii catalizatori solubili : stearat de zinc, stearat de mangan, naftenat de cobalt și, mai des, permanganat de potasiu (circa 0,1%) și sodă; se indică temperaturi care variază între 100 și 250°C, mai des 125—130°C.

În cazul cînd se lucrează discontinuu la 130°C, se obține o conversie în produși de oxidare de circa 50%, în timp de 15 pînă la 30 de ore. Acest timp poate fi diminuat la creșterea presiunii de lucru. Se poate de asemenea lucra în procedeu continuu cu conversii mici (sub 50%) în acizi grași.

---

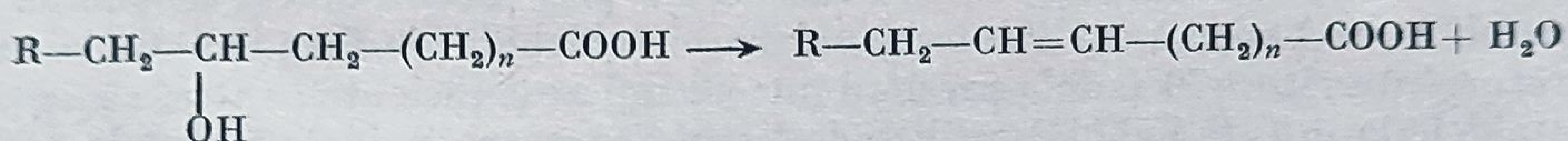
[1] Gu-Bo-e U Cijen-Siac, M. Sapira, Himiia i tehnologhia topliv i masel, nr. 10 (1959), p. 10.

Se utilizează coloane căptuşite cu aluminiu sau confecţionate din oţel anti-acid, întrucît vasele se corodează şi, pe de altă parte, randamentul şi calitatea produşilor scad.

Produşii de reacţie sînt amestecuri de acizi graşi (de la acidul formic pînă la acizi cu peste 25 atomi de carbon), de hidroxi- şi de ceto-acizi, de esteri şi de lactone şi de o serie de substanţe nesaponificabile : parafină neoxidată, alcooli şi cetone.

Procentul de produşi secundari (hidroxizi-acizi, esteri) creşte cu gradul de conversie ; de aceea se preferă să se lucreze cu conversii în jurul a 50%. Amestecul brut obţinut are, în funcţie de condiţiile de lucru, un indice de aciditate între 60 şi 100 şi un indice de saponificare între 100 şi 200.

Separarea acizilor graşi din acest amestec se face relativ greu. Se pot folosi mai multe procedee. În instalaţiile mari se extrag întîi cu apă caldă acizii inferiori (formic, acetic, propionic), apoi se saponifică acizii rămaşi şi se hidrolizează esterii şi lactonele cu alcalii, sub presiune, la 150°C. Din produşii de hidroliză se decantează — şi se reintroduce în fabricaţie — fracţiunea nesaponificabilă, care se găseşte într-un strat superior, rămînînd în stratul inferior o soluţie apoasă de săpunuri. Aceasta conţine, pe lîngă sărurile de sodiu ale acizilor graşi, şi săruri ale hidroxi-acizilor, alcooli, cetone şi hidrocarburi parafinice dizolvate. Prin încălzirea soluţiei la 300—350°C şi 80—120 at într-un cuptor tubular are loc deshidratarea hidroxi-acizilor în acizi nesaturaţi, după reacţia :



$$R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}(CH_2)_n{-}COOH \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_n{-}COOH + H_2O$$

cum şi scindarea unor cetone după reacţia:



$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_3 + NaOH \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}COONa + C_2H_6.$$

Destinderea amestecului la ieşirea din cuptor provoacă evaporarea nesaponificabilelor mai volatile rămase şi obţinerea unei mase de săpun topit. Prin redizolvarea în apă şi prin acidularea acesteia (cu acid sulfuric sau cu CO_2) se pun în libertate acizii graşi, care se supun unei distilări cu abur în vid (3mm), separîndu-se următoarele patru fracţiuni :

— acizi cu 4 pînă la 9 atomi de carbon, reprezentînd circa 7 pînă la 15% din acizii supuşi distilării şi care se pot întrebuinţa ca înlocuitori de oleină, ca agenţi de înmuiere şi ca spumanţi în lichide extinctoare;

— acizi cu 10—20 atomi de carbon, reprezentînd 40—50% şi constituind fracţiunea principală ; se întrebuinţează la fabricarea săpunului sau a grăsimilor comestibile. Această fracţiune conţine circa 82% acizi saturaţi cu catenă liniară, circa 7% acizi nesaturaţi şi circa 10% hidroxi- şi ceto-acizi;

— acizi cu 20—25 atomi de carbon, reprezentînd circa 2,5%, întrebuinţaţi la unsori şi săpunuri speciale;

— acizi cu mai mult decît 25 atomi de carbon, reprezentînd între 5 şi 20%, întrebuinţaţi la fabricarea vaselinelor şi a unsorilor consistente.

Întrebuinţările variate ale acizilor graşi obţinuţi prin oxidarea parafinei (în primul rînd, înlocuirea grăsimilor vegetale şi animale, comestibile, la fabricarea săpunului) fac ca această fabricaţie să aibă o importanţă industrială din ce în ce mai mare.

La noi în țară, s-a realizat [1] în anii regimului de democrație populară o instalație industrială de oxidare a parafinei care funcționează cu bune rezultate și este în continuă perfecționare. Dezvoltarea continuă a acestor procedee deschid perspectiva obținerii pe o cale analogă a alcoolilor superiori, utilizați în industria detergenților și a acizilor dicarboxilici, utilizabili în industria materialelor plastice.

4. OXIDAREA ACETALDEHIDEI ÎN ACID ACETIC ȘI ÎN ANHIDRIDĂ ACETICĂ [2]

Oxidarea acetaldehidei în acid acetic după reacția clasică $CH_3—CHO + 1/2O_2 \rightarrow CH_3—COOH$ a permis crearea unei importante surse de acid acetic pornind de la acetilenă, întrucît acetaldehida poate fi fabricată economic, în cantități industriale, prin reacția cunoscută de adiție a apei la acetilenă.

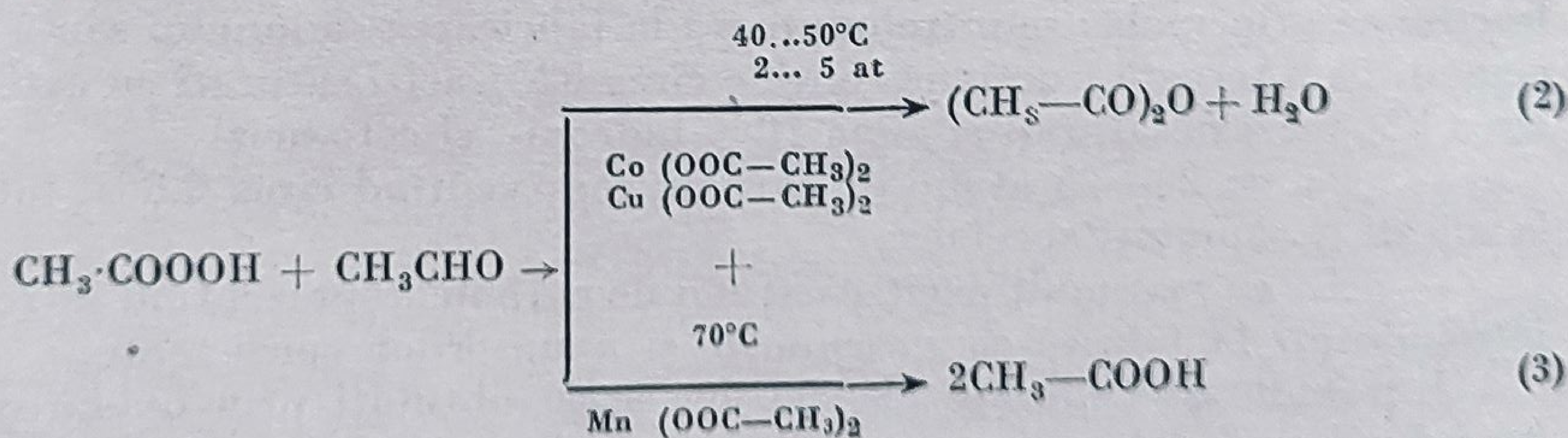
Fabricarea acidului acetic pe această cale se face pe scară industrială numai din anii 1916—1920, deși fabricarea acetaldehidei din acetilenă, după reacția lui M. G. Kucerov, era cunoscută încă din anul 1881. Aceasta se datorește faptului că realizarea pe scară industrială a reacției de oxidare a acetaldehidei prezintă riscuri mari de explozie, din cauza formării intermediare a acidului peracetic ($CH_3 — COOOH$), care se descompune ușor. Procedeul a devenit aplicabil atunci cînd s-au stabilit condiții de lucru (catalizatori, temperaturi, concentrații), în care să se evite formarea unor concentrații prea mari de acid peracetic. În general, se barbotează aer sau oxigen prin acetaldehidă în fază lichidă, la temperaturi între 50 și 70°C și la presiuni între 2 și 5 at (suficiente pentru a menține acetaldehida în fază lichidă), utilizîndu-se, în concentrații de 0,05 pînă la 0,1%, catalizatori solubili în acid acetic, cum sînt acetații de cobalt, de cupru sau de mangan sau amestecurile lor. Dată fiind volatilitatea acetaldehidei (p.f. 20,8°C la presiunea atmosferică), în cele mai multe procedee se utilizează oxigen sau amestecuri de oxigen și de azot în proporție de 1/1, pentru a se evita pierderile de acetaldehidă prin antrenare în volume prea mari de azot inert rezidual.

Procedeele noi de oxidare a acetaldehidei permit producerea simultană a acidului acetic și a anhidridei acetice prin următoarea succesiune de reacții. În cursul oxidării se formează, intermediar, acid peracetic:



$$CH_3—CHO + O_2 \longrightarrow CH_3—COOOH. \qquad (1)$$

Acesta poate reacționa mai departe în condițiile indicate în cele ce urmează, cu o nouă moleculă de acetaldehidă, fie pentru a da anhidrida acetică și a elimina apă (2), fie pentru a da acid acetic (3):



[1] I. Drimuș, Rev. Chimie A.S.I.T., vol. 3 (1952), p. 27; ibid, vol. 6 (1955), p. 269. D. Burney S. Neisemann N. Fragan, Petroleum Refiner 1959 p. 186.

[2] H. Kalenda, Industrial Chem. (1961 p. 13.

Reacţia (2) (formare de anhidridă acetică) este favorizată de catalizatorii de acetat de cobalt şi de acetat de cupru (raportul Co/Cu în amestec este de 1/2) şi de temperaturi scăzute, pe cînd reacţia (3) (formare de acid acetic) are loc la temperaturi mai înalte şi în condiţii mai bune în cazul cînd se utilizează acetat de mangan.

Prezenţa în amestecul de reacţie a unor dizolvanţi de tipul acetatului de etil (acetat de metil, ftalat de butil etc.), care dau amestecuri azeotrope cu apa, scade, pe de-o parte, viteza de hidroliză a anhidridei acetice (în acid acetic), iar pe de altă parte, permite eliminarea rapidă a apei (pentru a se evita hidroliza anhidridei) prin distilarea azeotropă.

În general, se obţin randamente în produşi de oxidare între 95 şi 96% (conversie circa 80%); procentul de anhidridă acetică în amestecul rezultat din reacţie variază cu raportul acetat de etil/acetaldehidă utilizat. Astfel, pentru un raport acetat de etil/acetaldehidă = 1/4 s-a obţinut un amestec de reacţie conţinînd 13,5% anhidridă acetică şi 86,5% acid acetic, pe cînd pentru un raport acetat de etil/acetaldehidă = 23/1 s-a obţinut un amestec de produşi de reacţie conţinînd 68,5% anhidridă acetică şi 24,5% acid acetic.

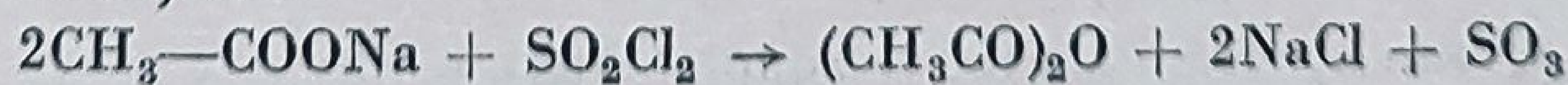
Instalaţiile industriale pot lucra discontinuu sau continuu. În procedeul de lucru discontinuu se obţin, de obicei, conversii mai mari de acid. Elementul principal al instalaţiei este turnul de oxidare de aluminiu (circa 12 m înălţime), pe la baza căruia barbotează un amestec de $O_2 + N_2$ (1/1) fin dispersat. Turnul lucrează la 2 at şi la 50°C, temperatură la care acidul peracetic nu explodează. Produşii de oxidare şi materia primă nereacţionată sînt evacuaţi pe la partea superioară a turnului şi trecuţi la instalaţia de fracţionare.

Amestecul rezultat la oxidare conţine acetaldehidă nereacţionată, apă, acetat de etil, diacetat de etiliden, anhidridă acetică, acid acetic şi catalizator.

Separarea în stare pură a acetatului de etil (care este din nou trimis în fabricaţie), a acidului acetic şi a anhidridei acetice se face într-o serie de coloane de rectificare din fontă silicioasă, obţinîndu-se acid acetic şi anhidridă acetică cu o puritate de circa 98—99%. O mare parte din acidul acetic se obţine în prezent la distilarea lemnului. Aplicarea procedeului de sinteză indicat, cum şi a procesului de fermentaţie oxidativă a reziduurilor alcoolice diluate (vinuri, bere, cereale fermentate), este funcţie de condiţiile economice locale, la un moment dat.

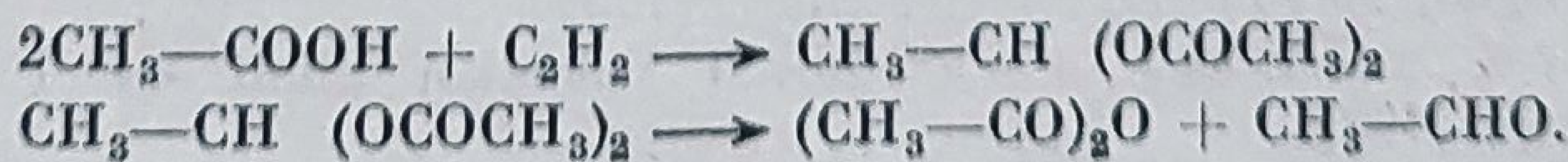
Dezvoltarea rapidă a industriei fibrelor sintetice (acetil-celuloza) şi a materialelor plastice a mărit foarte mult consumul de anhidridă acetică; de aceea s-au aplicat pe scară semiindustrială sau industrială o serie de procedee foarte diferite de fabricaţie a anhidridei acetice.

Alte procedee de fabricaţie a anhidridei acetice.[1] În procedeele vechi se prepară anhidridă acetică prin tratarea acetatului de sodiu cu clorură de sulfuril, conform reacţiei:



$$2CH_3\text{—}COONa + SO_2Cl_2 \rightarrow (CH_3CO)_2O + 2NaCl + SO_3$$

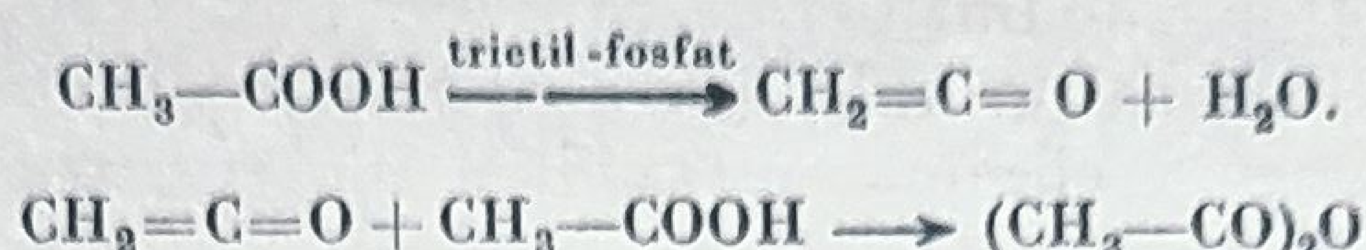
sau din acetatul acetaldehidei (etiliden-diacetat), obţinut ca produs secundar la fabricarea acetatului de vinil:



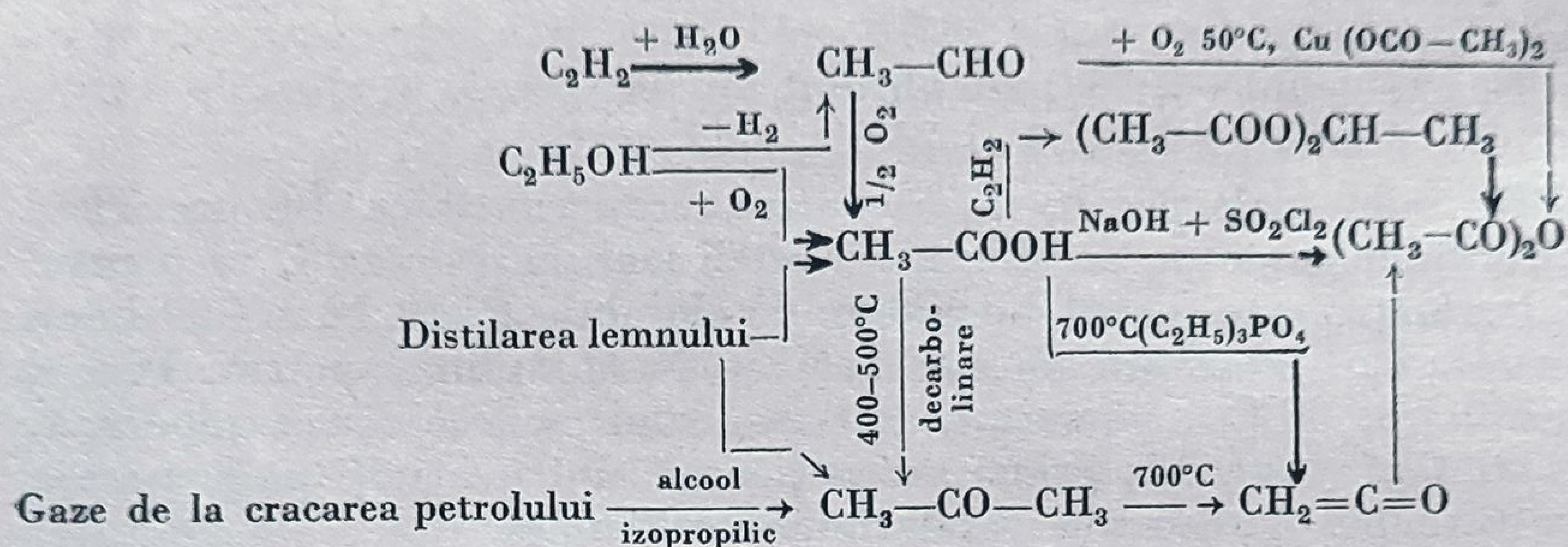
$$2CH_3\text{—}COOH + C_2H_2 \longrightarrow CH_3\text{—}CH\ (OCOCH_3)_2$$
$$CH_3\text{—}CH\ (OCOCH_3)_2 \longrightarrow (CH_3\text{—}CO)_2O + CH_3\text{—}CHO.$$

[1] V. Jeffreys, J. Chem. Eng. London. (1961).

Se pare că pentru producții mari ambele procedee sînt abandonate, utilizîndu-se în schimb, pe scară mare, procedeul de descompunere termică a acidului acetic în cetenă și adiția unei noi molecule de acid acetic la cetena astfel obținută :



Cetena mai poate fi obținută și prin piroliza acetonei. Diferitele posibilități de preparare a anhidridei acetice sînt date în schema următoare :



Cum rezultă din examinarea acestei scheme, calea cea mai scurtă pentru prepararea anhidridei acetice pornește de la acetilenă prin intermediul acetaldehidei. Aplicarea acestui procedeu este funcție de existența unei producții mari de acetilenă destinată industriei chimice. Aplicarea celorlalte procedee este funcție de costul și de distribuția materiilor prime intermediare la un moment dat.

5. OXIDAREA CICLOALCANILOR

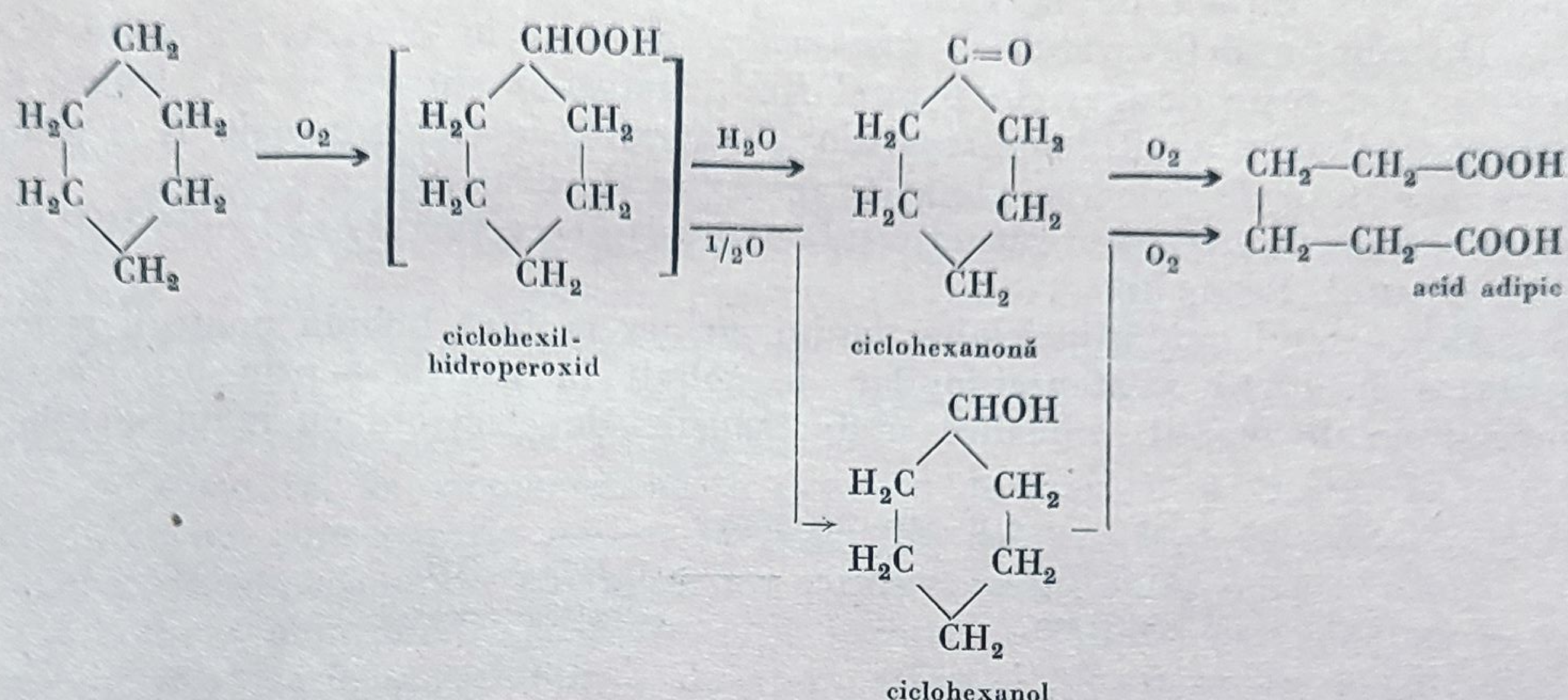
Din această serie, cea mai importantă aplicație industrială o are oxidarea ciclohexanului în ciclohexanonă și acid adipic, reacție care a făcut obiectul a numeroase studii cinetice și tehnologice[1].

---

[1] L i n d s a y, Chem. Eng. Sci., nr. 4, Suppl. (1954), p. 78;
E. B e l l ș i c o l a b., Discuss. Faraday Soc., vol. 10 (1951), p. 242;
J. B o l l a n d, Quart. Rev., vol. 2 (1948), p. 31; G. T w i g g, The Proceeding of the Conference on Oxidation Process, Amsterdam 5 (1954).
T. D e n i s o v, M. E m a n u e l, Jurnal fiziceskoi himii, nr. 10 (1956), p. 2327, ibid., nr. 11 (1956), p. 2499;
V. B e r e z i n, T. D e n i s o v, S. S u v o r o v a, S. S u d l e a n, M. E m a n u e l, Jurnal prikladonoi himii, nr. 4 (1959), p. 888; CIOS 33 (1954);

Acidul adipic se poate obţine prin oxidarea ciclohexanului într-o singură etapă sau prin oxidare în două etape.

Într-o primă etapă se obţin ciclohexanolul şi ciclohexanona după schema :



Ciclohexanona obţinută în prima etapă poate fi întrebuinţată la fabricarea caprolactamei, materie primă pentru fibre sintetice poliamidice de tip „capron", sau oxidată mai departe în acid adipic, materie primă pentru fibre sintetice poliamidice de tip „nylon".

Ciclohexanolul poate fi şi el oxidat în ciclohexanonă.

Atît din această cauză cît şi din motive tehnologice (randament sub 35%), fabricarea acidului adipic se face în marea majoritate a instalaţiilor în două etape.

Prima etapă de oxidare a ciclohexanului în ciclohexanonă şi ciclohexanol se poate realiza prin oxidare cu aer sau cu amestecuri de oxigen şi azot mai bogate în oxigen, în sistem gaz-lichid la presiuni între 3 şi 5 at şi temperaturi între 120 şi 130°C, în prezenţa sărurilor solubile ale metalelor cu mai multe stări de valenţă (Co, Mn, Cu, Fe, Cr sub formă de naftenaţi sau de stearaţi) drept catalizatori, sau reacţia se poate realiza şi în prezenţa peroxizilor organici sau chiar a aldehidelor şi cetonelor drept promotori. Etapa a doua de oxidare a amestecului de ciclohexanol — ciclohexanonă se realizează industrial prin oxidare cu acid azotic 50% în prezenţa unui catalizator solid (cupru, vanadiu), la circa 80°C şi o mică presiune în sistem continuu. Se cunosc date din literatură totuşi în care şi această etapă a fost realizată prin oxidare cu aer, dar în alte condiţii decît prima etapă de oxidare.

La oxidarea ciclohexanului în prima etapă se formează, pe lîngă ciclohexanol şi ciclohexanonă, numeroşi produşi diferiţi : alcooli, aldehide, cetone şi acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon, hidroxizi şi ceto-acizi, esteri, eteri şi răşini de policondensare ale derivaţilor carbonilici.

Proporţia acestora în produsul de reacţie variază în limite largi, cu modificări relativ mici ale condiţiilor de lucru şi în primul rînd cu valoarea conversiei

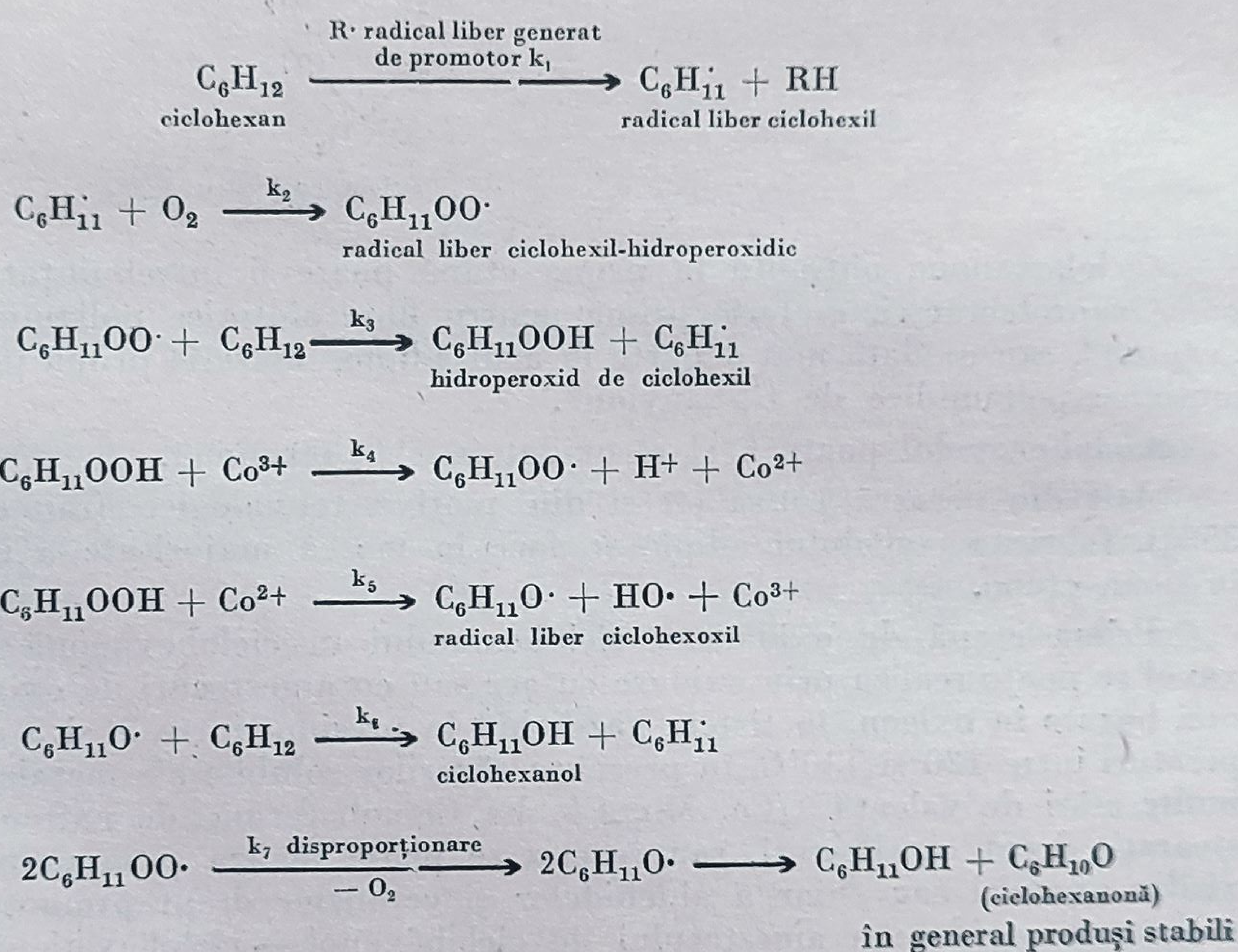
globale a ciclohexanului în produşi de reacţie. De aceea, în procedeele industriale de oxidare a ciclohexanului se lucrează cu conversii mici (10—25%) şi cu un coeficient de recirculare a ciclohexanului recuperat apreciabil.

Randamentele obţinute în felul acesta variază între 60 şi 65% pentru procedeele care pleacă de la ciclohexan pur.

Distribuţia defavorabilă a produşilor obţinuţi la conversii globale mai mari se datoreşte desigur, în primul rînd, factorilor cinetici şi este legată de valoarea relativă a vitezelor reacţiilor de formare a ciclohexanolului şi ciclohexanonei faţă de valoarea vitezelor reacţiilor de dispariţie a acestora.

Contribuţii interesante au adus şi Institutul de cercetări al Academiei R.P.R.[1] şi Institutul Petrochim [2].

Mecanismul oxidării ciclohexanului cu aer în fază lichidă poate fi reprezentat — în cazul existenţei ionilor de cobalt în soluţie — prin următoarea succesiune de reacţii radicalice şi de transfer de electroni cu ionul metalic:



Pe baza datelor experimentale obţinute la oxidarea cu aer în fază lichidă, la presiuni de circa 6 at, în prezenţa naftenatului de cobalt şi la temperatura de 145°C, reacţia poate fi considerată ca o reacţie omogenă în fază lichidă, întrucît viteza de chimiosorbţie a oxigenului nu variază, practic, cu volumul fazei gazoase.

---

[1] L. Bîrlădeanu, D. Costescu, D. Săndulescu, Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., nr. 4 (1958), p. 527.

[2] P. Tudoriu, I. Chejan, I. Oprescu, F. Petruc, E. Labă, *Aspecte din chimia hidrocarburilor*, Edit. Acad. R.P.R. (1960), p. 233.

Admițîndu-se concentrații aproximativ staționare pentru radicalii liberi și pentru ionii metalici, s-a putut stabili pentru aceste condiții experimentale o ecuație cinetică de ordinul zero în raport cu oxigenul, de forma :

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{3}{2}\frac{k_3^2}{k_7}[C_6H_{12}]^2,$$

în care k_3 este constanta de viteză a reacției de formare a hidroperoxizilor și k_7 constanta de viteză a reacțiilor de stabilizare.

În consecință, variația presiunilor parțiale ale oxigenului într-un interval larg de valori nu modifică, practic, viteza reacției și în aceste condiții nu este interesant să se lucreze cu amestecuri de oxigen-azot mai concentrate în oxigen. Energia de activare calculată pe baza acestei ecuații pentru reacția globală de oxidare este de 19,5 kcal/mol.

Se constată, de asemenea, că în expresia de mai sus a vitezei de reacție nu intervine concentrația ionilor metalici din soluție, fapt care concordă cu rezultatele experimetale ale autorilor citați, reacția fiind autocatalitică.

Trebuie menționat că într-o altă lucrare [1] — citată mai înainte — s-a stabilit o variație apreciabilă a duratei perioadei de inducție a reacției în funcție de concentrația aceluiași catalizator în domeniul concentrațiilor $0{,}1 \times \times 10^{-3}$ % și $0{,}1 \times 10^{-2}$ % (în greutate).

De subliniat că în această din urmă lucrare s-au utilizat la oxidare amestecuri de hidrocarburi (cicloalcani, alcani, aromatice) obținute din benzine și conținînd între 62 și 91% ciclohexan. În aceste condiții, pentru conversii globale între 10 și 15% , s-au obținut randamente în ciclohexanol-ciclohexanonă în jurul a 9—10%.

Separarea ciclohexanonei obținute din produșii de reacție se poate face — după spălare și hidroliză alcalică a acizilor și esterilor — prin fracționare azeotropă, prin extracție cu apă sau prin intermediul combinației sale bisulfitice.

Pentru etapa a doua de oxidare în acid adipic se utilizează însă amestecul de ciclohexanol-ciclohexanonă liber de hidrocarburi. Datele publicate[2] asupra condițiilor de lucru industriale menționează procedee continue în care se tratează, la 80°C și 5 min. timp de contact, acest amestec cu acid azotic de 50—60% concentrație, conținînd un catalizator format din săruri de cupru și vanadiu. Raportul acid azotic (de 100%) amestec supus oxidării variază între 2,5 și 6 în greutate.

Separarea acidului adipic din produsul de reacție necesită eliminarea oxizilor de azot prin barbotare de aer cald (90°C), eliminarea produșilor de oxidare volatili (acizi grași inferiori) prin antrenare cu abur și concentrarea apelor reziduale din care cristalizează acidul adipic. Reacțiile de oxidare ale celorlalți cicloalcani (metil-ciclopentan, metil-ciclohexan etc.) nu au fost pînă acum aplicate la scară industrială.

---

[1] P. Tudoriu, I. Ghejan, I. Oprescu, F. Petruc, E. Labă, *loc. cit.*

[2] Hott, Kobe, Ind. Eng. Chem., vol. 47 (1955), p 776. Dări de seamă de la Congresul mondial de petrol 30.8.59 (1959); 10.55.104 (1959.)

6. OXIDAREA ALCHENELOR

Reactivitatea deosebită a hidrocarburilor olefinice permite utilizarea lor la sinteza unui mare număr de compuși oxigenați. Acestea se pot realiza fie prin reacții de oxidare directă (cu oxigen, ozon sau agenți de oxidare), fie printr-o succesiune de alte reacții (în general reacții de adiție a halogenilor, hidracizilor, acizilor anorganici sau organici, urmate de hidroliză).

Se vor trata aci numai reacțiile de oxidare directă aplicate industrial.

Într-adevăr, deși s-au studiat sistematic un foarte mare număr de reacții de oxidare directă[1] a olefinelor, numai un număr foarte mic sînt, după datele publicate, aplicate industrial pînă acum, în scop preparativ, și anume: oxidarea directă a etenei în etilen-oxid, a propenei în acroleină și, a 2- butenelor [2] — și olefinelor superioare C_5—C_8 [3] — în anhidridă maleică. Trebuie adăugat că după date recente ultima fabricație tinde să fie părăsită în favoarea fabricației anhidridei maleice plecînd de la benzen.

Un mare număr de date, acumulate cu mulți ani în urmă, privind reacțiile de hidroxilare a olefinelor în prezența oxizilor metalici, cum și proprietățile combinațiilor complexe ale olefinelor cu sărurile unor metale grele (Hg, Pd, Pt) au căpătat foarte recent o deosebită importanță în procese de cataliză eterogenă.

În aceste reacții se utilizează uneori ca reactant și oxigen elementar sau agenți de oxidare care pun în libertate oxigen; în alte cazuri, specia moleculară căreia i se datorește introducerea oxigenului în molecula organică poate fi un ion al unui acid al metalelor cu mai multe stări de valență (de exemplu acizii manganic (II) și osmic (VI), ionii HO^- sau radicali liberi hidroxil ($HO\cdot$).

Pe de altă parte, fabricarea derivaților hidroxilici (alcooli, glicoli) se face, industrial, utilizînd o succesiune de reacții de alt tip decît cele menționate mai înainte, ceea ce impune compararea celor două categorii de procedee, astfel încît ambele vor fi tratate într-un alt capitol.

În general, reacțiile de oxidare ale olefinelor se pot grupa în reacții de *adiție* la dubla legătură olefinică — urmată sau nu de ruperea legăturii carbon-carbon rămase — și reacții de *substituție* la atomul de carbon vecin cu acela la care se află dubla legătură (atomul de carbon din poziția α față de carbonul care posedă dubla legătură, poziție denumită și poziție „alilică").

Reacții de *adiție* la dubla legătură dau mai cu seamă reactanții electrofili (O_3, MnO_2 etc.), iar reacții de *substituție* în poziția alilică dau reactanții radicalici (peroxizi, O_2 etc.).

---

[1] O mare parte din aceste studii privesc reacțiile de autooxidare a olefinelor interesînd stabilitatea carburanților și lubrifianților cum și procesele de polimerizare în prezența promotorilor peroxidici.

[2] CIOS 27/85; BIOS 739.

[3] Foith, Dendurent, Petroleum Refiner, vol. 18 (1939), p. 61.

Cîteva din aceste posibilități sînt rezumate în schema următoare:

$$R-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{electrofili}]{\text{reactanți}} \begin{cases} R-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \rightarrow \begin{cases} R-CH_2-CO-CH_3 \\ R-CH_2-CH_2-CH=O \\ R-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \end{cases} \\ \xrightarrow[H_2O]{O_3} R-CH_2-CH=O + CH_2O \end{cases}$$

O_3, $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-H$,

H_2O_2, OsO_4, MnO_3, CrO_3 V_2O_5

$$R-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{radicalici}]{\text{reactanți}} R-\underset{\underset{O-O-H}{|}}{CH}-CH=CH_2 \begin{cases} \nearrow R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=CH_2 + 1/2\,O_2 \\ \searrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH_2 + H_2O \end{cases}$$

O_2

$Pb(CH_3-COO)_4$ SeO_2,

$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$, $R-O-O-R$

CrO_2Cl_2

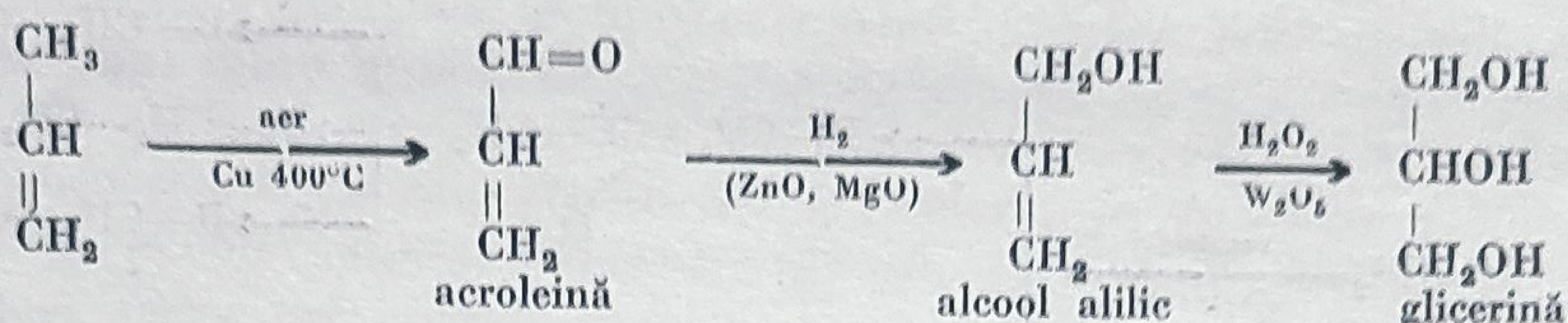
Trebuie menționat că aceste scheme nu reprezintă singurele posibilități de reacție, întrucît se cunosc reactanți radicalici care dau reacții de adiție la dubla legătură (de exemplu radicalii liberi hidroxili rezultați la descompunerea fotochimică a apei oxigenate). De asemenea există reactanți care dau naștere simultan la componente radicalice și la componente ionice (de exemplu reactivul Fenton: $H_2O_2 + Fe^{2+} \xrightarrow{\text{în sol. acidă}} HO\cdot + HO^- + Fe^{3+}$ și care reacționează specific caracterului ionic sau radicalic respectiv.

Natura agentului de oxidare poate determina natura produșilor de oxidare obținuți dintr-o aceeași hidrocarbură, așa cum se vede în schema de mai jos:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{H_2O_2} R-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} \\ \xrightarrow{O_3} R-CH_2-CH=O + CH_2O \text{ (sau HCOOH)} \\ \xrightarrow{SeO_2} R-CH_2-CO-CH=O \end{cases}$$

Reacții de tipul acesta au numeroase aplicații analitice și preparative la scară de laborator, dar nu se cunosc încă aplicații industriale ale lor.

Există însă brevete recente în care se revendică aplicarea următoarei succesiuni de reacții pentru fabricarea glicerinei[1]:



a. Oxidarea etenei. Fabricarea oxidului de etilenă

Necesitățile de oxid de etilenă au crescut în ultimii ani în același ritm rapid cu producția din celelalte sectoare ale industriei chimice.

O mare parte din producția de oxid de etilenă (circa 65%) este destinată fabricării etilenglicolului întrebuințat, la rîndul său, în cea mai mare parte ca lichid anticongelant.

Creșterea continuă a producției de agenți tensioactivi-ionici și neionici — care utilizează oxid de etilenă ca materie primă începe să schimbe în oarecare măsură distribuția procentuală a acestui produs între diversele întrebuințări.

Industrial se aplică două procedee de fabricație a oxidului de etilenă: oxidarea directă a etenei în cataliză eterogenă pe catalizator de argint și o succesiune de reacții care cuprind adiția acidului hipocloros la etenă și eliminarea acidului clorhidric din etilenclorhidrina astfel obținută.

Din examinarea consumurilor specifice din instalațiile industriale se constată că pentru fabricarea unui kilogram de oxid de etilenă prin intermediul etilenclorhidrinei se consumă circa 0,74 kg etenă și 1,8 kg clor, pe cînd prin procedeul de oxidare directă se consumă 1,04 kg etenă și nu se consumă clor.

Pentru ca în procedeul de oxidare directă costul chimicalelor să fie mai economic, trebuie ca prețul celor circa 0,3 kg etenă consumată în plus pe kilogramul de oxid de etilenă produs la aplicarea acestui procedeu să compenseze prețul de cost a 1,8 kg clor necesar pe kilogram oxid de etilenă fabricat prin intermediul etilenclorhidrinei[2].

Pentru ca prețurile de cost ale chimicalelor consumate în ambele procedee să fie comparabile ar trebui ca prețul etenei să fie de circa 6 ori mai mare decît al clorului, ceea ce nu este cazul. Acest calcul pur orientativ nu ține seama decît de coeficientul cu care intervin materiile prime în componența prețului de cost și de asemenea nu ține seamă nici de posibilitățile de valorificare a produșilor secundari, posibilități care vor fi discutate o dată cu fabricarea etilenclorhidrinei.

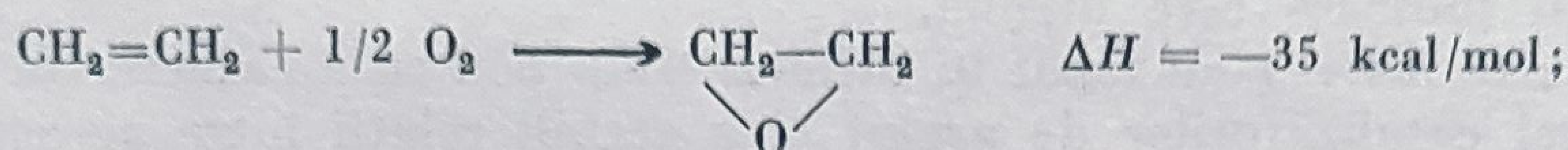
Fapt este că, în timp ce producția de oxid de etilenă prin oxidare directă reprezenta în 1953, în S.U.A.[3], circa 42% din producția totală, în 1958 producția prin acest procedeu reprezenta 57% dintr-o producție globală mult mărită. Aceasta se datorește eforturilor continue de perfecționare a procedeului de oxidare directă.

---

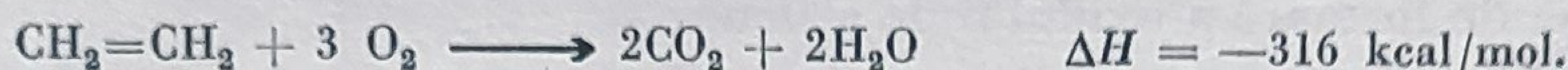
[1] M. Agamemnone, La Chimica e l'Industria, nr. 8 (1961), p. 875.
[2] P. Sherwood, Industrial Chemist (1959), p. 126.
[3] Idem.

b. Condiţii de reacţie

Principala problemă în conducerea acestei reacţii este stabilirea unor condiţii de lucru în care raportul dintre viteza reacţiei de formare a oxidului de etilenă şi viteza reacţiei de ardere completă să fie suficient de favorabil pentru aplicarea economică pe scară industrială. Ambele reacţii sînt exoterme :



$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_2{-}CH_2\ (\text{-O-})\qquad \Delta H = -35\ \text{kcal/mol};$$



$$CH_2{=}CH_2 + 3\ O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O\qquad \Delta H = -316\ \text{kcal/mol.}$$

Compararea cantităţilor de căldură puse în libertate în cele două reacţii arată că din punct de vedere al efectului termic reacţia de ardere completă este cu mult mai importantă. Pe măsură ce o cantitate mai mare de etenă trece în produşi de ardere, în aceeaşi măsură problema transferului de căldură este mai dificilă.

Luînd în consideraţie numai aceste două reacţii la o conversie de 50% a etenei în oxid de etilenă şi de 50% în produşi de ardere, circa 91 %din căldura degajată se datoreşte reacţiei de ardere completă. Chiar la o conversie de 60% în oxid de etilenă, rar realizată, pentru fiecare kilogram de produs se degajează 5 500 kcal datorită reacţiilor de ardere produse simultan.

Pe lîngă aceasta mai este indispensabil să se evite formarea unor amestecuri reactanţi-aer situate în zona concentraţiilor explozive. În cazul etenei şi oxidului de etilenă zona concentraţiilor explozive se extinde pe un interval apreciabil de concentraţii (3—29% pentru etenă-aer, 3—80% pentru etenă-oxigen şi 3—80% pentru oxid de etilenă-aer)[1].

Pentru a se calcula compoziţiile explozive se utilizează diagrame ternare de tipul reprezentat în figura 65 [2], care permit alegerea condiţiilor de lucru pentru diverse grupări de raporturi între reactanţi.

În general, la presiunea şi temperatura ordinară, concentraţii în jurul a 10% oxigen determină compoziţii în afară de zona de explozie pentru orice raporturi C_2H_4/O_2.

Realizarea unei conversii economice este însă în acest caz

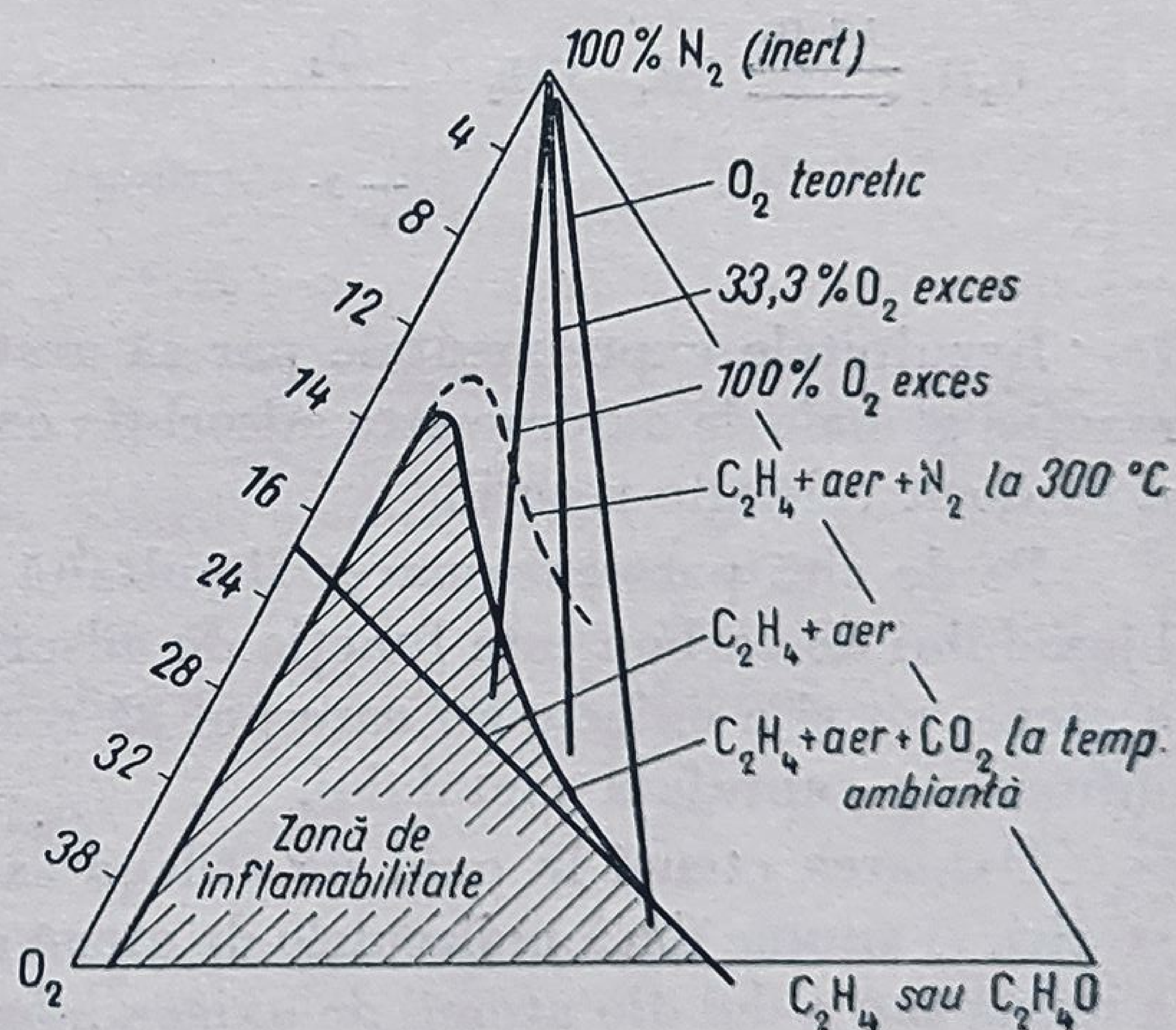


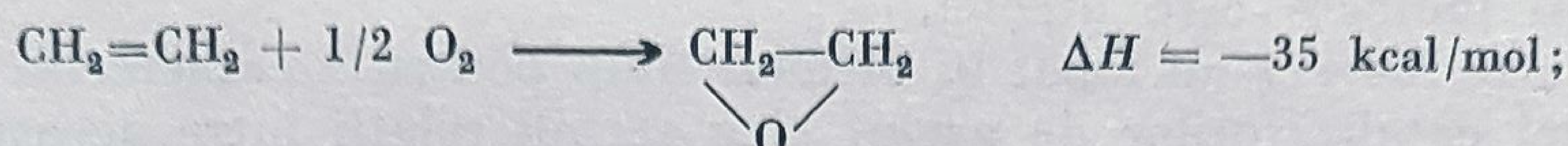
Fig. 65. Reprezentarea domeniilor unora din diferitele reacţii posibile în sistemul ternar : etenă, oxigen, azot (inert) în coordonate triunghiulare.

---

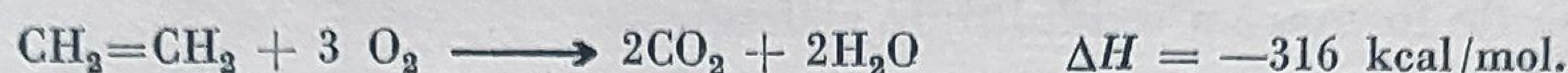
[1] Shen-Wu-Wen, Ind. Eng. Ch., vol. 45 (1953), p. 234.
[2] M. Pellegrin, Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1956), p. 490.

b. **Condiții de reacție**

Principala problemă în conducerea acestei reacții este stabilirea unor condiții de lucru în care raportul dintre viteza reacției de formare a oxidului de etilenă și viteza reacției de ardere completă să fie suficient de favorabil pentru aplicarea economică pe scară industrială. Ambele reacții sînt exoterme :



$$CH_2{=}CH_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CH_2{-}CH_2 \ (\text{-O-})\qquad \Delta H = -35\ \text{kcal/mol};$$



$$CH_2{=}CH_2 + 3\ O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -316\ \text{kcal/mol}.$$

Compararea cantităților de căldură puse în libertate în cele două reacții arată că din punct de vedere al efectului termic reacția de ardere completă este cu mult mai importantă. Pe măsură ce o cantitate mai mare de etenă trece în produși de ardere, în aceeași măsură problema transferului de căldură este mai dificilă.

Luînd în considerație numai aceste două reacții la o conversie de 50% a etenei în oxid de etilenă și de 50% în produși de ardere, circa 91 % din căldura degajată se datorește reacției de ardere completă. Chiar la o conversie de 60% în oxid de etilenă, rar realizată, pentru fiecare kilogram de produs se degajează 5 500 kcal datorită reacțiilor de ardere produse simultan.

Pe lîngă aceasta mai este indispensabil să se evite formarea unor amestecuri reactanți-aer situate în zona concentrațiilor explozive. În cazul etenei și oxidului de etilenă zona concentrațiilor explozive se extinde pe un interval apreciabil de concentrații (3—29% pentru etenă-aer, 3—80% pentru etenă-oxigen și 3—80% pentru oxid de etilenă-aer)[1].

Pentru a se calcula compozițiile explozive se utilizează diagrame ternare de tipul reprezentat în figura 65 [2], care permit alegerea condițiilor de lucru pentru diverse grupări de raporturi între reactanți.

În general, la presiunea și temperatura ordinară, concentrații în jurul a 10% oxigen determină compoziții în afară de zona de explozie pentru orice raporturi C_2H_4/O_2.

Realizarea unei conversii economice este însă în acest caz

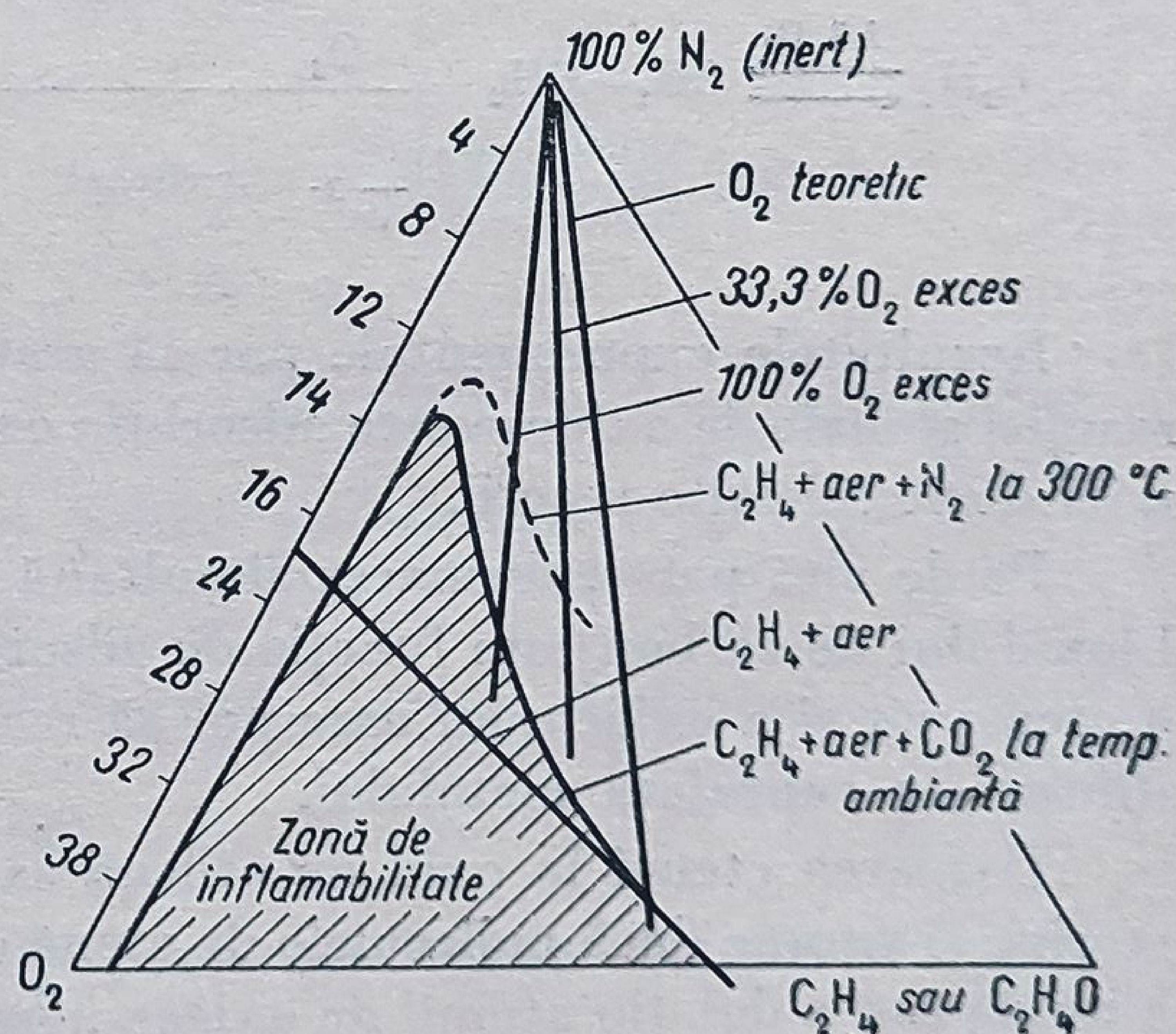


Fig. 65. Reprezentarea domeniilor unora din diferitele reacții posibile în sistemul ternar : etenă, oxigen, azot (inert) în coordonate triunghiulare.

---

[1] Shen-Wu-Wen, Ind. Eng. Ch., vol. 45 (1953), p. 234.
[2] M. Pellegrin, Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1956), p. 490.

condiţionată de activitatea selectivă a catalizatorului de argint, utilizat de mulţi ani dar încă mult studiat şi acum.

S-au publicat un număr neobişnuit de mare de lucrări privind metoda de preparare a acestui catalizator: cu sau fără „promotori" (oxalat de sodiu, Pt, Pd, BaO_2, CaO, LiBr), pe diverse materiale suport (silice, alumină, carbură de siliciu), cu „otrăvire" parţială (selectivă) cu sulf sau clorură de etil. Alegerea unei anume metode fără o bază experimentală în care să se reproducă toate celelalte condiţii indicate este dificilă.

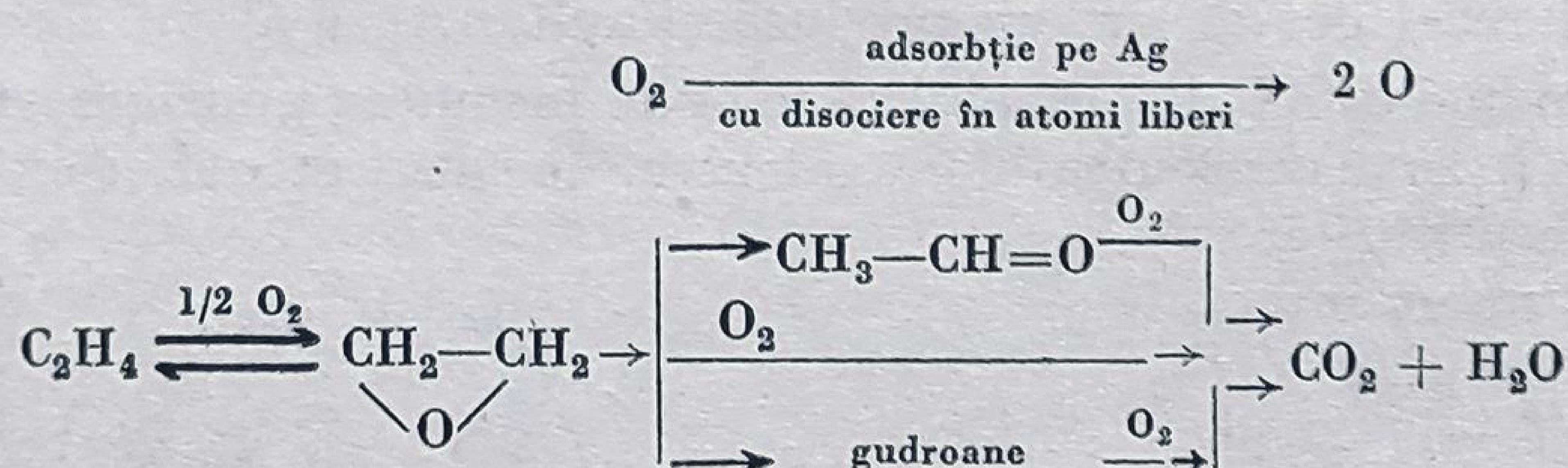
Eforturi foarte mari[1] s-au făcut în ultimul timp pentru a caracteriza geometria suprafeţei catalizatorilor de argint şi a stabili relaţii între aceasta şi cinetica reacţiei de formare a oxidului de etilenă.

Rezultate interesante s-au obţinut măsurînd viteza procesului de adsorbţie a oxigenului la suprafaţa catalizatorului de argint[2].

S-a contatat astfel că timpul necesar adsorbţiei a numai 20% din cantitatea de oxigen care se adsoarbe la saturaţie este foarte scurt (1×10^{-4} min), pe cînd pentru a adsorbi 70% din cantitatea care se adsoarbe la saturaţie sînt necesare durate mult mai lungi (8min, adică 80 000 de ori mai mult). Ordinea de mărime a cantităţii de oxigen eficace pentru reacţie adsorbite pe catalizatori este de circa 1 $cm^3 O_2$ (N.A.T.P.) la 1 g Ag.

Dacă se iau în consideraţie cîteva din reacţiile posibile:

$$O_2 \xrightarrow[\text{cu disociere în atomi liberi}]{\text{adsorbţie pe Ag}} 2\,O$$



Rezultatele experimentale par să arate că procesul care determină viteza reacţiei globale de oxidare este adsorbţia oxigenului care are loc cu viteze mai mici decît celelalte reacţii.

Pe de altă parte, formarea simultană a oxidului de etilenă şi a oxidului şi bioxidului de carbon este funcţie de adsorbţia orientată într-un anumit fel atît a etenei cît şi a oxigenului care pot să reacţioneze în anume raporturi datorită difuziei la suprafaţa metalului.

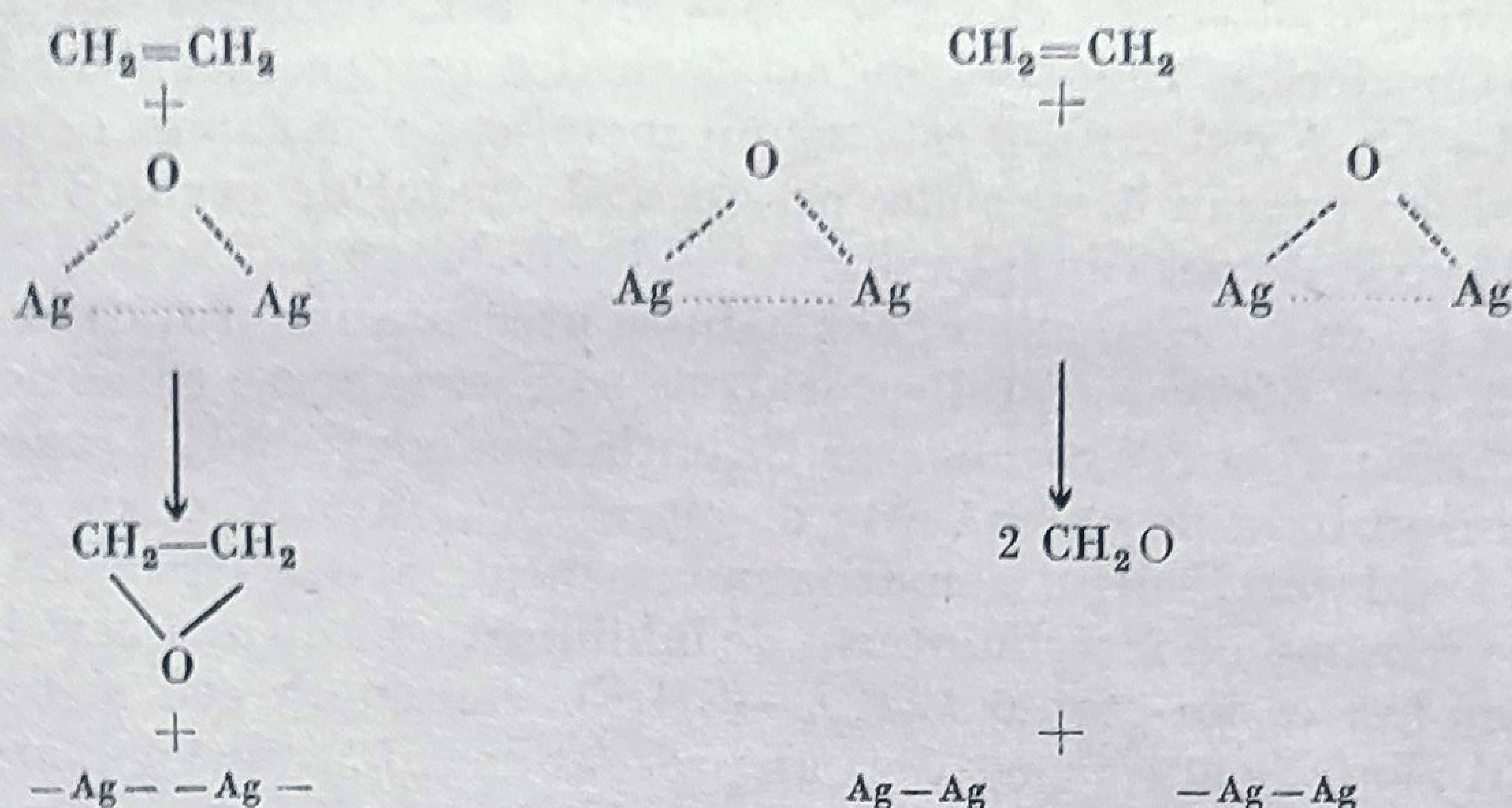
Oxidarea etenei la oxid de etilenă sau la CO_2 va depinde deci de factori sterici, şi anume dacă moleculele de etenă adsorbite se găsesc în sfera de acţiune a unuia sau a doi din atomii de oxigen adsorbiţi la suprafaţa metalului.

---

[1] Andrianova, Zhur. Fiz. Khim. (1956), p. 522.

[2] G. Twigg, Trans. Faraday Soc., vol. 42 (1946), p. 289; A. Orzeschowsky. K. McCormack, Canad. J. of Research, vol. 32 (1954), p. 415; Schultze, Erdöl und Khole (1952), p. 552; G. Gonokdovatski, Ukr. Him. J. SSSR (1955), p. 714; F. Fognani, R. Montarnal, Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1959), p. 191; Kummer J. Phys. Chem., vol. 60 (1956), p. 666.

O imagine sumară a fenomenului o poate prezenta schema de mai jos, în care se figurează moleculele de oxigen și etenă adsorbite la suprafața metalului în două așezări sterice ipotetice diferite:



Viteza reacției de oxidare a oxidului de etilenă format crește cu concentrația acestuia în amestec, așa cum se constată reprezentînd variația conversiei în C_2H_4O cu variația conversiei globale a etenei în produși de reacție (oxid de etilenă + produși de ardere + gudroane + + etc.).

În figura 66 se vede apariția unui maximum, în timp ce randamentul în oxid de etilenă scade continuu cu conversia globală.

Este evident că pe măsură ce crește concentrația oxidului de etilenă în amestecul de reacție, crește și viteza reacției de dispariție a acestuia (prin formare de produși de ardere).

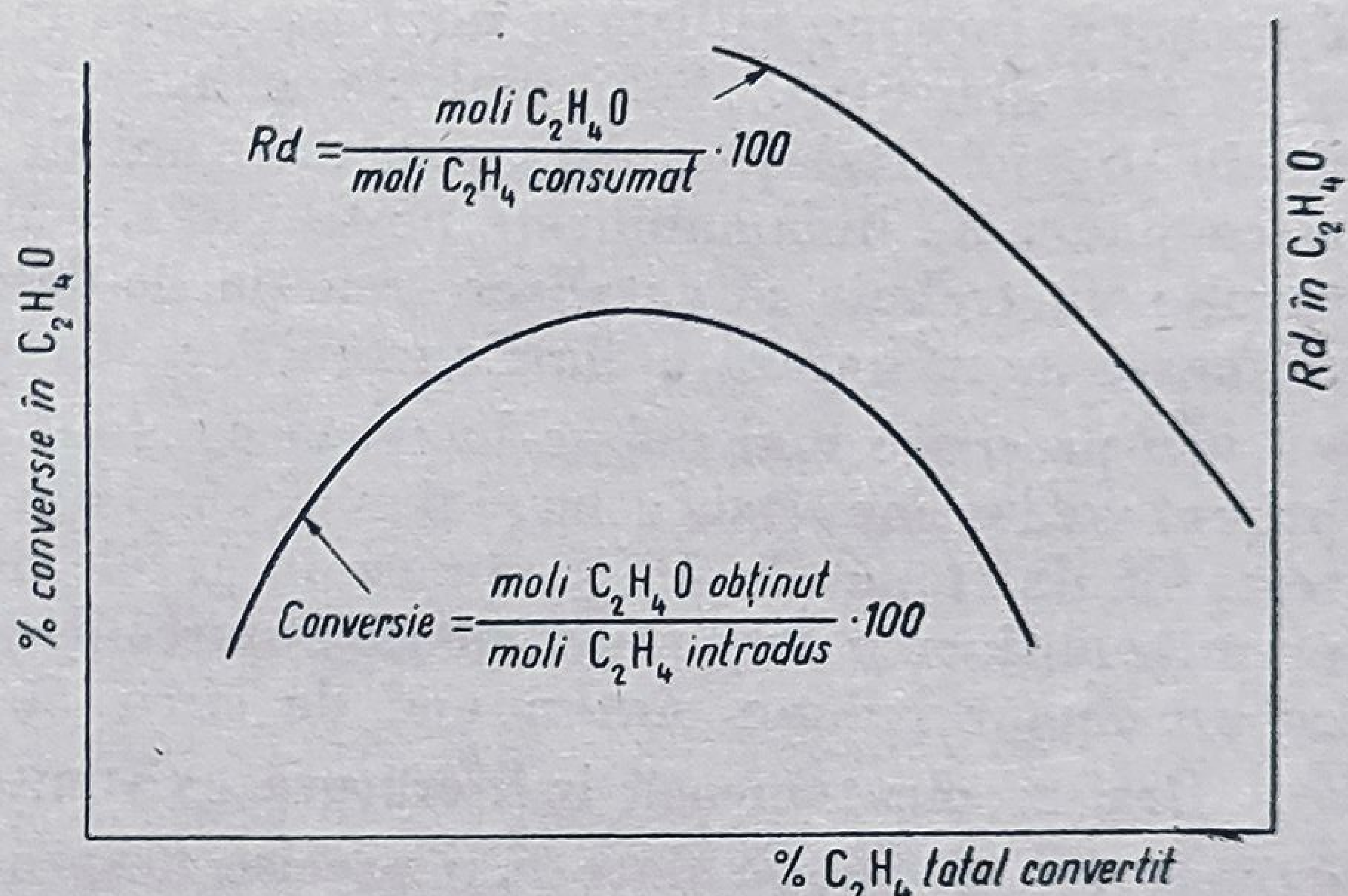


Fig. 66. Variația randamentului și conversiei în oxid de etilenă la oxidarea etenei

Pe baza acestor date s-au propus[1] ecuații cinetice de forma

$$-\frac{dn}{dt} = k \cdot P^{a}_{C_2H_4} \cdot P^{b}_{O_2}, \text{ în care:}$$

n reprezintă	numărul de moli C_2H_4 transformați în C_2H_4O;
P —	presiuni parțiale, în at;
a, b, k sînt	constante empirice stabilite experimental în sisteme dinamice de catalizatori în strat fix și în funcție de lungimea stratului de cataliză.

S-au stabilit astfel și relații între conversie și lungimea stratului de cataliză.

[1] Shan-Wu-Wan, Ind. Eng. Chem., vol. 45 (1953), p. 234; v. și γ. Gowokdovotski, *loc. cit.* și Andrionova *loc. cit.*

c. **Procedee industriale**[1]

În instalații industriale se indică următoarele condiții de lucru : pentru un amestec conținînd 4—5% etenă și 95—96% aer, temperatura 200—240°C, presiunea atmosferică, timp de contact (calculat pentru reactorul tubular gol, la 200°C): 1—5 s. Catalizatorul este argint metalic, pe un suport de piatră ponce și se prepară cu precauții speciale, precipitînd oxidul de argint (din azotat de argint cu hidroxid de potasiu) și reducîndu-l la 200°C, cu hidrogen diluat cu azot.

Se lucrează în vase emailate, evitîndu-se prezența impurităților care conțin clor sau sulf, care otrăvesc catalizatorul. Se utilizează mase catalitice conținînd circa 350 g Ag la un litru de catalizator. Se obțin gaze conținînd 2% oxid de etilenă. Randamentul în oxid de etilenă este de circa 50%, față de etena convertită în produși de oxidare. Pentru a mări randamentul, evitînd reacția de oxidare completă, se recomandă întrebuințarea de inhibitori volatili ai reacției de oxidare, ca, de exemplu : diclor-etanul $C_1H_2C—CH_2Cl$, clorura de etil și tetraetilul de plumb $Pb(C_2H_5)_4$. Se afirmă astfel că un procent de 0,02% diclor-etan, în amestecul supus oxidării mărește randamentul în oxid de etilenă la 60%, în detrimentul formării bioxidului de carbon.

Necesitatea unui control riguros al temperaturii, cum și a eliminării căldurii de reacție, impune utilizarea unor reactoare multitubulare (3 000 mm lungime și 25 mm diametru. Schimbul de căldură se face prin băi cu circulație de lichid (bifenil, ftalați de etil, sau fracțiuni de petrol cu viscozitatea 4—5 $E°_{50}$ și cu punct de inflamabilitate peste 210°C). Materialul de construcție al reactorului nu trebuie să catalizeze reacția de descompunere a oxidului de etilenă de aceea se utilizează oțeluri austenitice, fier galvanizat sau argintat.

În procedee mai noi se lucrează cu două reactoare succesive (fig. 67) : în primul are loc conversia celei mai mari părți din etenă, iar în al doilea se oxidează resturile de etenă (2—5%), rămase în gazele de reacție. Modul acesta de lucru permite obținerea unor randamente de circa 64%, pe cînd randamentele obținute cu un singur reactor sînt numai de circa 56%.

Deși se menționează în literatură existența unor instalații de oxidare cu oxigen, nu se cunosc date mai precise despre funcționarea lor. În principiu, avantajele sînt : productivitatea mai mare a reactorului și concentrația mai mare a oxidului de etilenă în gazele de reacție, ceea ce permite o separare mai ușoară, iar dezavantajele sînt : necesitatea utilizării de etenă de minimum 98% conc. și de oxigen de minimum 95% conc. și asigurarea unui control riguros al operațiilor, pentru a evita pericolele de explozie

Există, de asemenea, unele date asupra utilizării reactoarelor în strat fluidizat[2]. Se pare că efectele de amestecare retrogradă a reactanților, aglomerarea și „sinterizarea" catalizatorului de argint duc la depunerea acestuia pe pereții reactorului și fac dificilă operarea lor.

---

[1] E. Mc Bee, H. Hass, P. Wiseman, Ind. Eng. Chem., vol. 37 (1945), p. 432; E. Corrigan, Petroleum Refiner, vol. 32 (1953), p. 87; J. London, *ibid.* (1953), p. 146; Chem. Eng. vol., 59 (1952), pp. 118, 114.

[2] Chem. Eng., vol. 60 (1953), p. 134; Corrigan, *loc. cit.*; London, *loc. cit.*

Oxidul de etilenă poate fi izolat din gazele de reacție, fie prin condensare și prin rectificare la temperaturi joase[1], fie prin transformare directă în glicol, prin absorbție în soluții diluate de acid sulfuric.

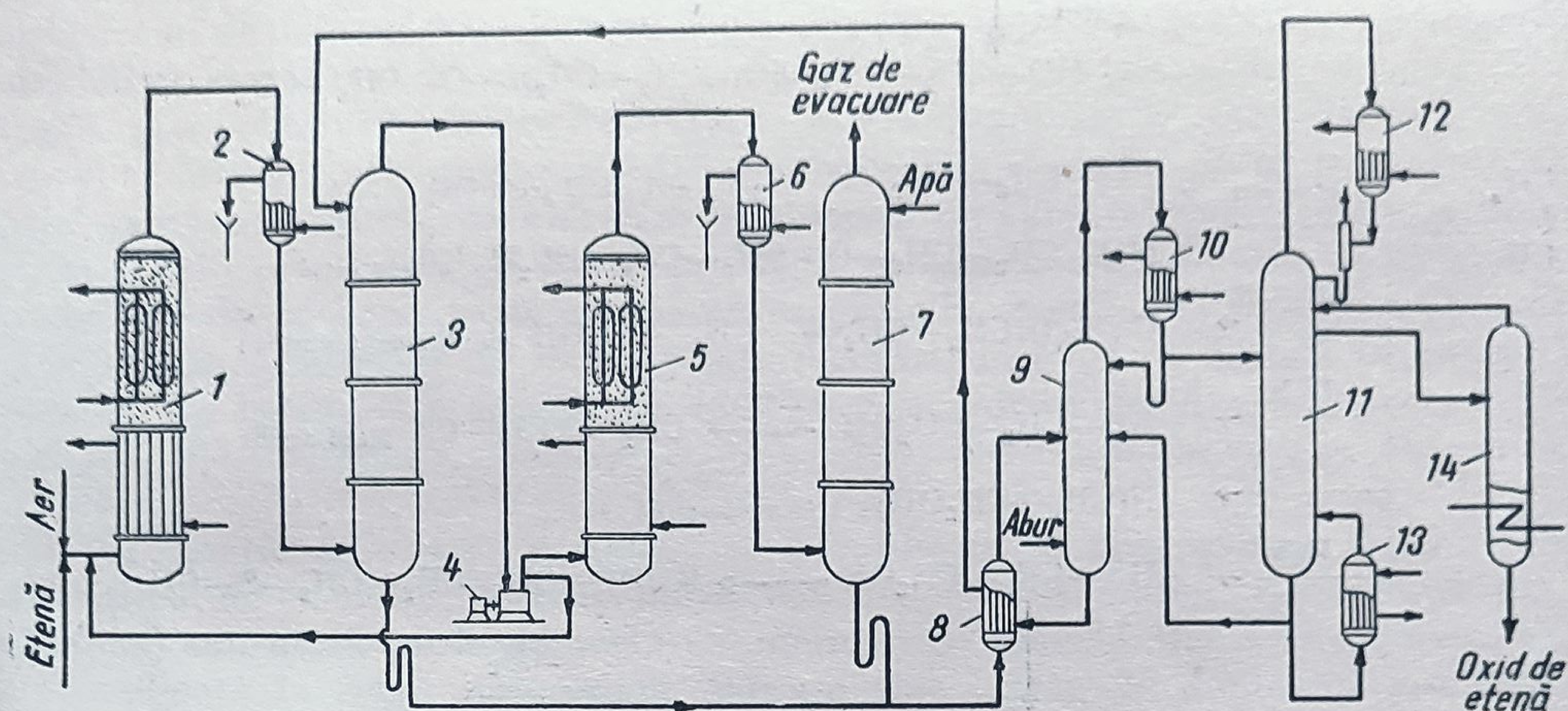
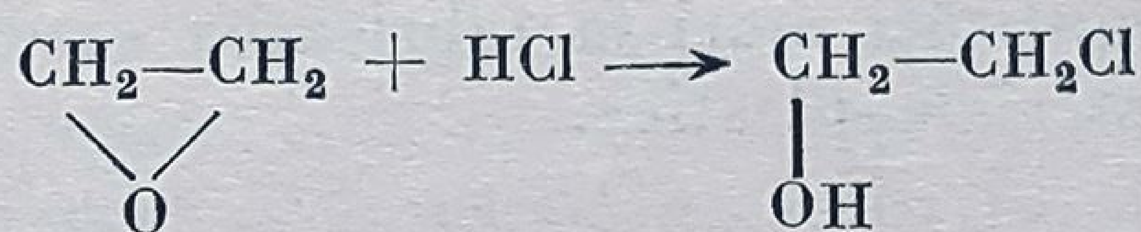


Fig. 67. Schema de principiu a unei instalații de oxidare a etenei cu catalizator în strat fluidizat : *1* — reactor de contact, treapta întîi ; *2, 6* — răcitoare ; *3* — absorber, treapta întîi ; *4* — compresor ; *5* — reactor de contact, treapta a doua ; *7* — absorber, treapta a doua ; *8* — schimbător de căldură ; *9* — coloană de distilare ; *10, 12* — deflegmatoare ; *11* — coloană de rectificare ; *13* — fierbător ; *14* — coloană de rectificare.

Oxidul de etilenă fierbe la + 13,5°C și este miscibil în orice proporție cu apa, cu alcoolul și cu eterul. Se dozează prin hidroliză cu un exces de acid clorhidric, după reacția :



$$\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{CH_2—CH_2} + HCl \longrightarrow \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}—CH_2Cl$$

etilen-clorhidrină

și titrarea acidului clorhidric rămas.

Din datele cunoscute în prezent, rezultă că oxidul de etilenă fabricat prin oxidare directă a etenei revine aproximativ la același cost ca cel fabricat prin intermediul etilen-clorhidrinei.

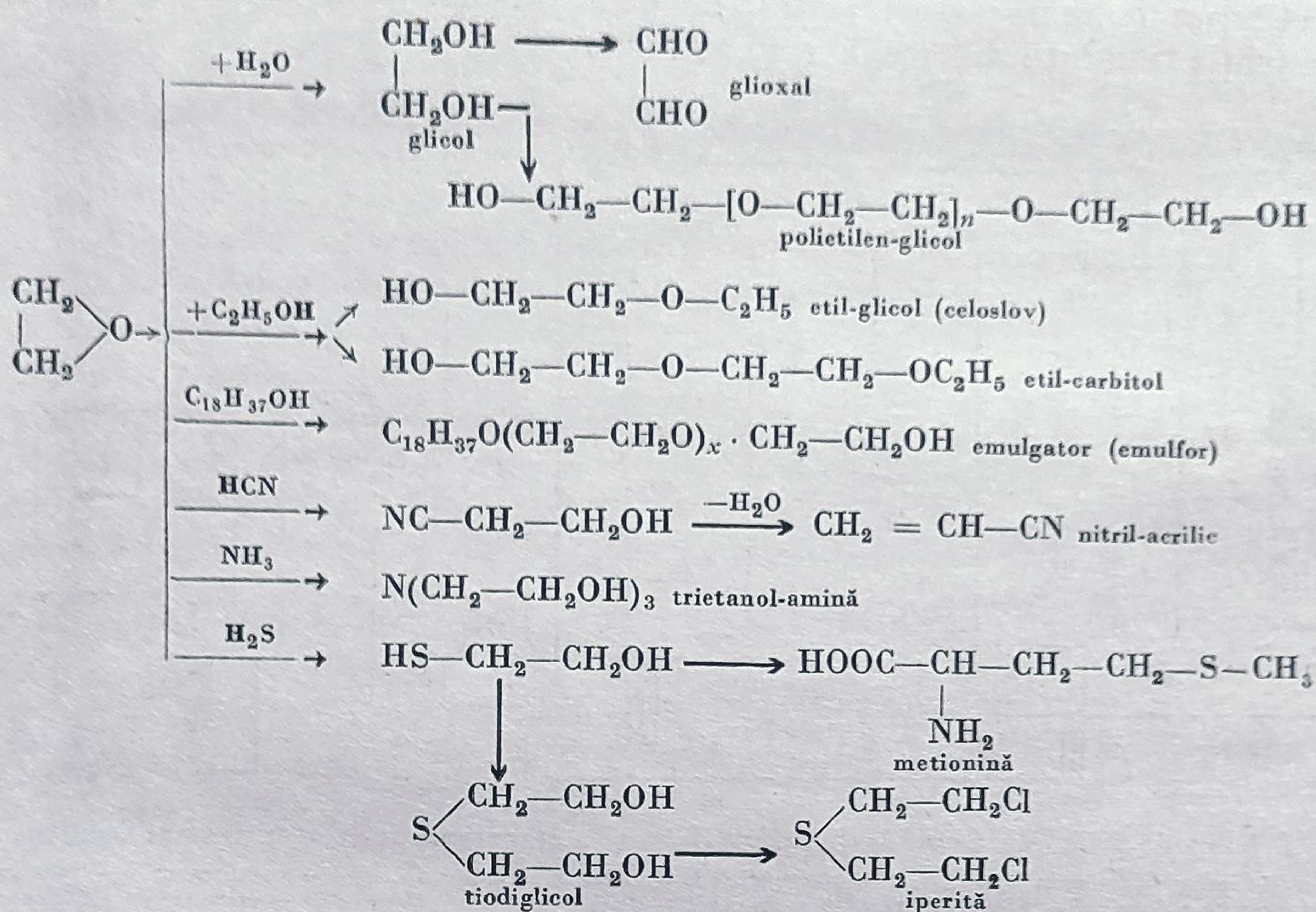
d. Întrebuințări

Oxidul de etilenă este întrebuințat la numeroase sinteze în industria chimică organică, datorită, mai ales, reacțiilor de adiție și de polimerizare pe care le poate da.

---

[1] După unele date, adsorbția pe cărbune nu este aplicabilă în acest caz, din cauza pierderilor mari la desorbție.

Printre cele mai importante sînt următoarele :

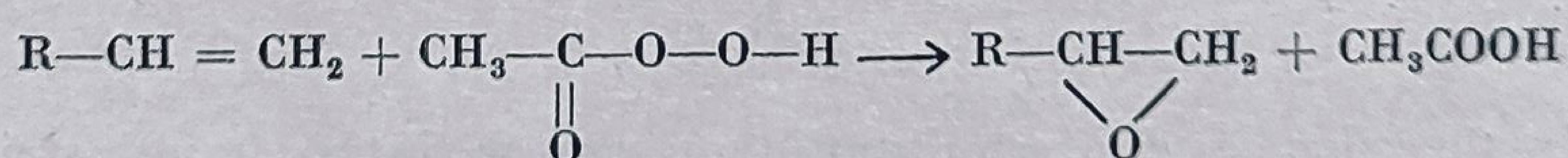


Se obțin astfel polietilen-glicoli cu grad variabil de miscibilitate cu apa, utilizați mult ca dizolvanți, eteri (carbitoli) și esteri, foarte mult folosiți ca agenți activi de suprafață și ca plastifianți. Nitrilul-acrilic obținut prin adiția acidului cianhidric la oxid de etilenă și prin deshidratarea etilen-cianhidrinei rezultate este utilizat în cantități mari la fabricarea cauciucului sintetic și a unei mari varietăți de materiale plastice.

e. Epoxizi superiori

O oarecare dezvoltare tind să ia procedeele de oxidare în fază lichidă a olefinelor superioare cu apă oxigenată în soluție de acid acetic[1].

În aceste condiții se formează acid peracetic care reacționează după schema expusă la începutul acestui capitol :



Metoda este aplicabilă pentru sinteza glicolilor superiori, prin hidroliza epoxizilor astfel obținuți.

---

[1] L. H a t c h, Petroleum, vol. 36 (1957), p. 197.

7. OXIDAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Unele procedee de oxidare a hidrocarburilor aromatice sînt de mult timp aplicate industrial, iar altele noi, din ce în ce mai numeroase, sînt în curs de aplicare în ultimii ani. Principalele fabricații din aceste categorii sînt : fabricarea aldehidei benzoice și a acidului benzoic prin oxidarea toluenului, a anhidridei ftalice și a acidului ftalic prin oxidarea orto-xilenului sau a naftalinei, a acizilor izo–și tereftalici prin oxidarea meta–și paraxilenului, a fenolului și a acetonei, prin oxidarea (urmată de hidroliza produsului de oxidare) izopropil-benzenului și, în sfîrșit, prin oxidarea antracenului în antrachinonă. În afară de antracen, toate celelalte materii prime enumerate se obțin la scară industrială și din petrol.

Natura produșilor de oxidare intermediari, care pot fi izolați în anumite condiții de lucru, este funcție și de structura hidrocarburii aromatice supuse oxidării (de exemplu : monociclice, policiclice, alchil-aromatice sau hidro-aromatice).

În funcție de aceste variabile se pot obține un număr mare de compuși diferiți ca, de exemplu, derivați hidroxilici (fenoli), carbonilici (aldehide, cetone, chinone) sau acizi, pe lîngă aceia enumerați mai înainte, dar aceste reacții nu sînt aplicate la scară industrială, sau nu sînt legate de domeniul industriei petrochimice întotdeauna.

Din punct de vedere termodinamic, reacțiile de oxidare — mai mult sau mai puțin înaintată — ale hidrocarburilor aromatice sînt realizabile pe un interval larg de temperaturi, în care variația energiei libere de reacție păstrează valori negative.

Viteza reacțiilor lor de oxidare în fază gazoasă, cu oxigen molecular, este — în absența catalizatorilor — apreciabil mai mică decît a hidrocarburilor parafinice și olefinice, în concordanță, de altfel, cu stabilitatea lor termică mai ridicată.

Faptul acesta reiese și din compararea temperaturilor la care viteza reacțiilor de oxidare devine măsurabilă, sau din compararea temperaturilor de aprindere spontană a amestecurilor hidrocarbură-aer în cazul hidrocarburilor aromatice și în cazul hidrocarburilor parafinice.

Se indică astfel pentru benzen drept temperaturi de aprindere spontană diferite temperaturi cuprinse între 562 și 645°C, pe cînd pentru hidrocarburile parafinice (cu excepția cazului particular al metanului care se autoaprinde la circa 695°C) temperaturile de autoaprindere sînt apreciabil mai joase (534°C pentru etan, 475°C pentru pentan etc.). Recent s-a adus în această privință o contribuție intersantă, care arată de ce temperaturile de autoaprindere indicate în literatură de diverși autori sînt atît de deosebite între ele. S-a arătat astfel că temperatura de autoaprindere este funcție, printre altele, și de raportul de suprafață/volum al vasului în care se face determinarea, stabilindu-se de altfel și relații cantitative între aceste variabile[1].

Fenomenul a fost de altfel discutat o dată cu expunerea mecanismului radicalic al oxidărilor în fază gazoasă ale alcanilor.

---

[1] Schwartz, Ind. Eng. Chem., vol. 49 (1957), p. 432.

Viteza acestor reacții crește cu cît cresc greutatea moleculară, cum și numărul și lungimea catenelor alchilice fixate de nucleul aromatic. Oxidarea hidrocarburilor alchil-aromatice are loc de altfel — în prima etapă — în catena laterală în condiții analoge oxidării hidrocarburilor parafinice.

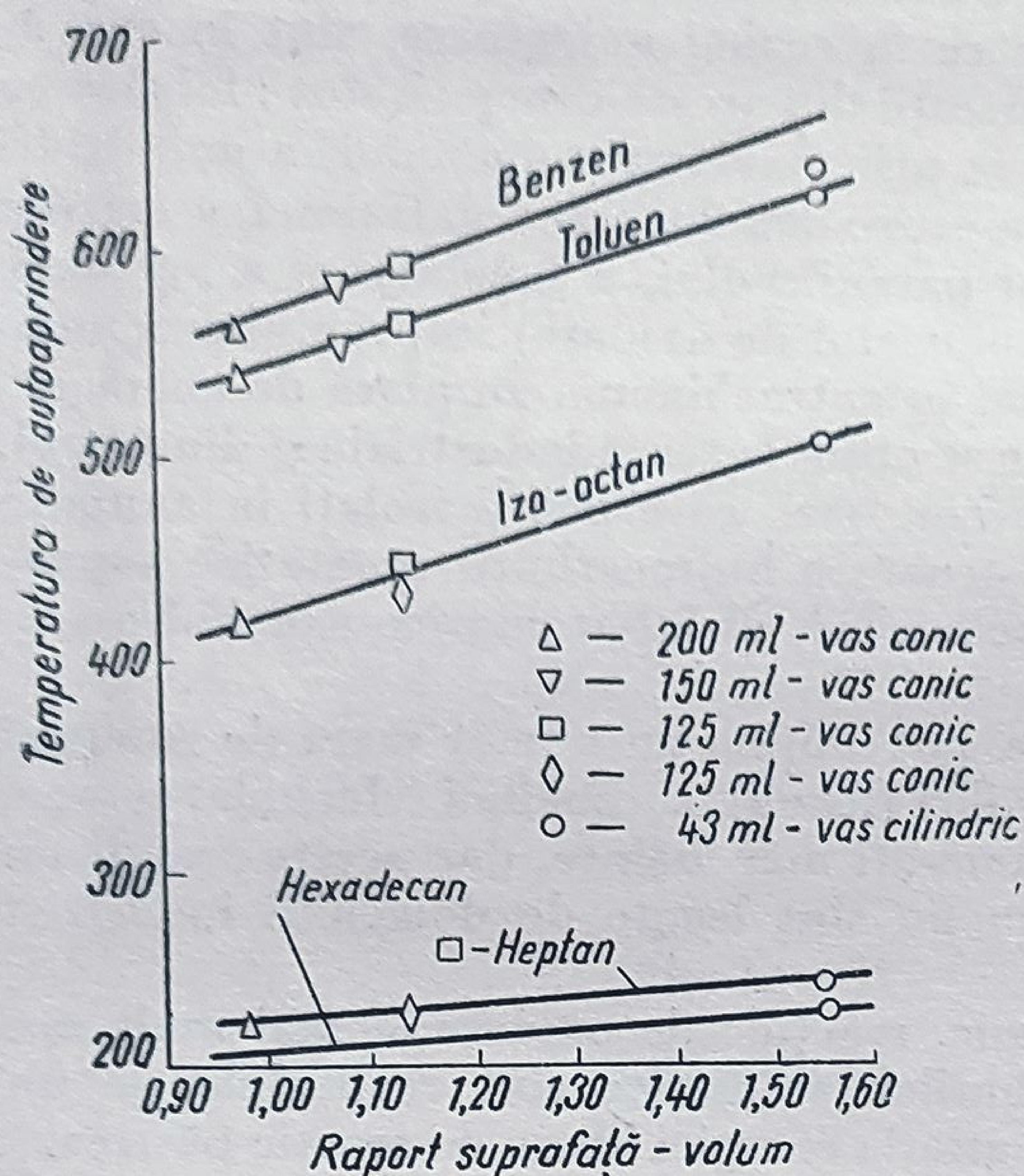


Fig. 68. Variația temperaturii de autoaprindere a unor hidrocarburi cu raportul suprafață/ volum al reactorului, pentru diverse hidrocarburi.

Variația temperaturii de autoaprindere cu raportul suprafață/volum al reactorului pentru diverse hidrocarburi este dată în figura 68.

Se pot realiza astfel reacții de oxidare limitate la catena laterală, în condiții analoge celor în care se oxidează hidrocarburile parafinice (de exemplu, în fază lichidă cu oxigen sub presiune, în absența catalizatorilor).

În condiții mai energice se formează acizi aromatici prin ruperea catenei la atomul de carbon în poziția α. Legătura carbon alifatic — carbon aromatic se rupe la oxidare cu viteze mult mai mici decît legăturile dintre ceilalți carboni alifatici ai catenei



$$C_6H_5—CH_2\vdots—(CH_2)_n—CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5COOH + CH_3—(CH_2)_{n-x}—COOH + \text{etc.}$$

Viteza de oxidare a atomilor de carbon din catenele laterale este mai mare decît viteza de oxidare a atomilor de carbon din ciclul aromatic, ceea ce permite, de exemplu, fabricarea acizilor aromatici, ca, de exemplu, acidul benzoic, acizii ftalici prin oxidarea toluenului și xilenilor, sau a altor dialchilbenzeni.

Atomii de carbon din ciclul aromatic reacționează, în marea majoritate a cazurilor, dar nu întotdeauna, într-o treaptă de oxidare ulterioară oxidării catenelor alchilice.

Hidrocarburile aromatice cu nuclee condensate se oxidează în condiții mai „blînde" de reacție decît hidrocarburile aromatice monociclice sau cu un număr mai mic de cicluri condensate (de exemplu naftalina mai ușor decît benzenul, antracenul mai ușor decît naftalina etc.).

a. Condiții de lucru

Oxidarea hidrocarburilor aromatice se poate face cu oxigen sau cu aer, în fază gazoasă, în cataliză eterogenă, omogenă sau în absența vreunui catalizator, în sistem gaz-lichid-solid, în prezența unui catalizator solid sau cu agenți de

oxidare (acid azotic, acid cromic, bicromați, permanganați), în fază lichidă omogenă sau în sisteme lichid-lichid sau lichid-solid.

Industrial, se aplică mai mult procedeele de oxidare în fază gazoasă, în cataliză eterogenă.

Caracteristice pentru procedeele de oxidare ale hidrocarburilor aromatice sînt nivelul, relativ ridicat, de temperatură la care are loc procesul, cum și efectul termic apreciabil, atît al reacțiilor de oxidare parțială aplicate în scop preparativ, cît și al reacțiilor de ardere ce le însoțesc.

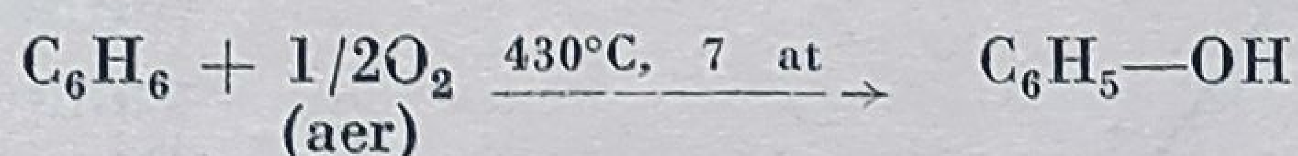
Deși problemele tehnologice specifice oxidărilor — în fază gazoasă sau în fază lichidă — rămîn, în principiu, aceleași, rezolvarea lor practică este uneori diferită în cazul hidrocarburilor aromatice, datorită diferenței de ordin de mărime a efectului termic.

Datorită vitezelor mici de reacție, la temperaturi medii (sub 300°C), procedeele de oxidare în fază gazoasă a benzenului, toluenului, xilenilor și naftalinei dau conversii aplicabile economic numai în prezența unor catalizatori specifici[1] și a unor excese mari de oxigen (sau de aer). Totuși, în cazul hidrocarburilor aromatice, vitezele unora din reacțiile succesive de oxidare ale materiei prime și ale produșilor intermediari sînt suficient de deosebite pentru a permite separarea unora din acești produși intermediari. Se poate astfel conduce oxidarea toluenului, încît să ducă la conversii mai mari fie în benzaldehidă, fie în acid benzoic, a xilenilor fie în acizi toluilici, fie în acizi ftalici, a naftalinei fie în naftochinonă, fie în anhidridă ftalică.

Întrebuințarea catalizatorilor de oxidare permite scăderea temperaturii de reacție, în fază de vapori, la 300—400°C. În cazul cînd se urmărește oxidarea catenelor laterale, se lucrează cu excese mici de aer, iar pentru ruperea ciclului aromatic se utilizează între 20 și 60 moli aer pentru un mol de hidrocarbură.

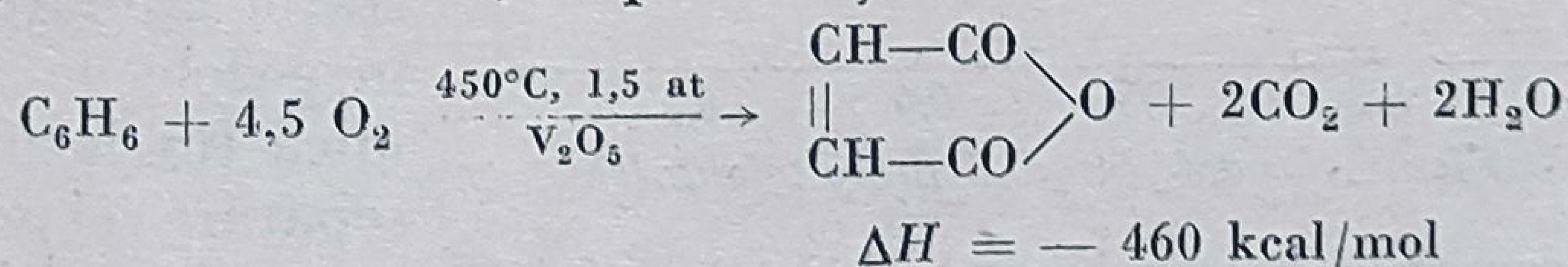
Oxidarea benzenului[2] a făcut obiectul a numeroase cercetări datorită interesului pe care-l prezintă obținerea fenolului prin oxidarea directă, față de procedeul de obținere a fenolului prin intermediul acidului benzen-sulfonic.

Oxidarea incompletă a benzenului poate avea loc — printre alte scheme de reacție — și după reacția :



$$C_6H_6 + \underset{\text{(aer)}}{1/2O_2} \xrightarrow{430°C,\ 7\ at} C_6H_5—OH$$

cu formare și de difenil sau, după reacția:



$$C_6H_6 + 4{,}5\ O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{450°C,\ 1{,}5\ at} \begin{matrix} CH—CO \\ \| \\ CH—CO \end{matrix}\!\!>O + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$\Delta H = —\ 460\ kcal/mol$$

---

[1] Pentru cataliza reacțiilor de oxidare în fază gazoasă eterogenă, s-a încercat (în mod empiric) un număr extrem de mare de metale și oxizi metalici, care îndeplinesc funcția de transportori de oxigen; printre aceștia sînt : Cu, Ag, Au, Hg, Ge, V, Cr, Se, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Os, U și oxizii : CuO, Ag_2O, V_2O_5, SeO_2, Fe_2O_3, MoO_3, MnO_2, PbO_2, TiO_2, WO_3, UO_2. Cei mai întrebuințați pe scară industrială sînt, în prezent, oxizii de vanadiu și de mangan, argintul și cuprul metalic. Pentru reacțiile de oxidare în fază gazoasă omogenă se utilizează „catalizatori" gazoși, ca : oxizii de azot, halogenii sau hidracizii lor. Unele amestecuri de catalizatori sînt foarte active la temperatura ordinară; astfel, amestecul de 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3 și 5% Ag_2O, cunoscut sub numele de hopcalită, oxidează oxidul de carbon în bioxid, la temperatura camerei.

[2] Bechers, Levedach, Ind. Eng. Chem., vol. 48 (1956), p. 411. Norish, Taylor, Pr. Roy. Soc. A. 234., Londra (1956), p. 160.

cu formare de anhidridă maleică. Căldura reacţiei : $C_6H_6 + 7,5/2\ O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O$, $\Delta H = -781$ kcal/mol este de asemenea apreciabilă. Conducerea reacţiei este foarte delicată, fiind funcţie de un număr de factori interdependenţi, care au fiecare o valoare critică : temperatura, presiunea, raport aer/hidrocarbură, concentraţia şi natura catalizatorilor, timpul de contact (viteza spaţială), eficacitatea amestecării gazelor care reacţionează, dimensiunile şi natura vasului de reacţie.

După unele date din literatură[1], se poate conduce oxidarea astfel, încît să se formeze fenoli utilizîndu-se, pe lîngă catalizatorii de oxidare cunoscuţi (V_2O_5, MnO_2), şi promotori organici (hidrocarburi cicloparafinice, olefine etc.). Se lucrează sub presiune (50—70 at), cu cantităţi foarte mici de aer; raportul aer/benzen în volume circa 1/1,5 (deci, un raport O_2/benzen între 1/7 şi 1/8), temperatura între 400 şi 450°C, timp de contact 20—30 s. Astfel se obţin conversii foarte mici (4—5% pe trecere) şi randamente în fenol de circa 50%. Pentru obţinerea *anhidridei maleice* se lucrează la presiunea ordinară, cu un raport aer/benzen foarte mare (mai mare decît cel teoretic, care în acest caz este de 21/1, în volume), obţinîndu-se conversii de 40—50% şi randamente de 60—65%.

În instalaţiile industriale, circa 35--40% din benzen este convertit în produşi de ardere, ceea ce reprezintă un efect termic important a cărui eliminare din zona de cataliză constituie în acest caz una din problemele tehnologice majore, întrucît temperatura reactorului determină valoarea conversiei pentru o zonă foarte îngustă de viteze volumare, aşa cum se vede în graficul din figura 69.

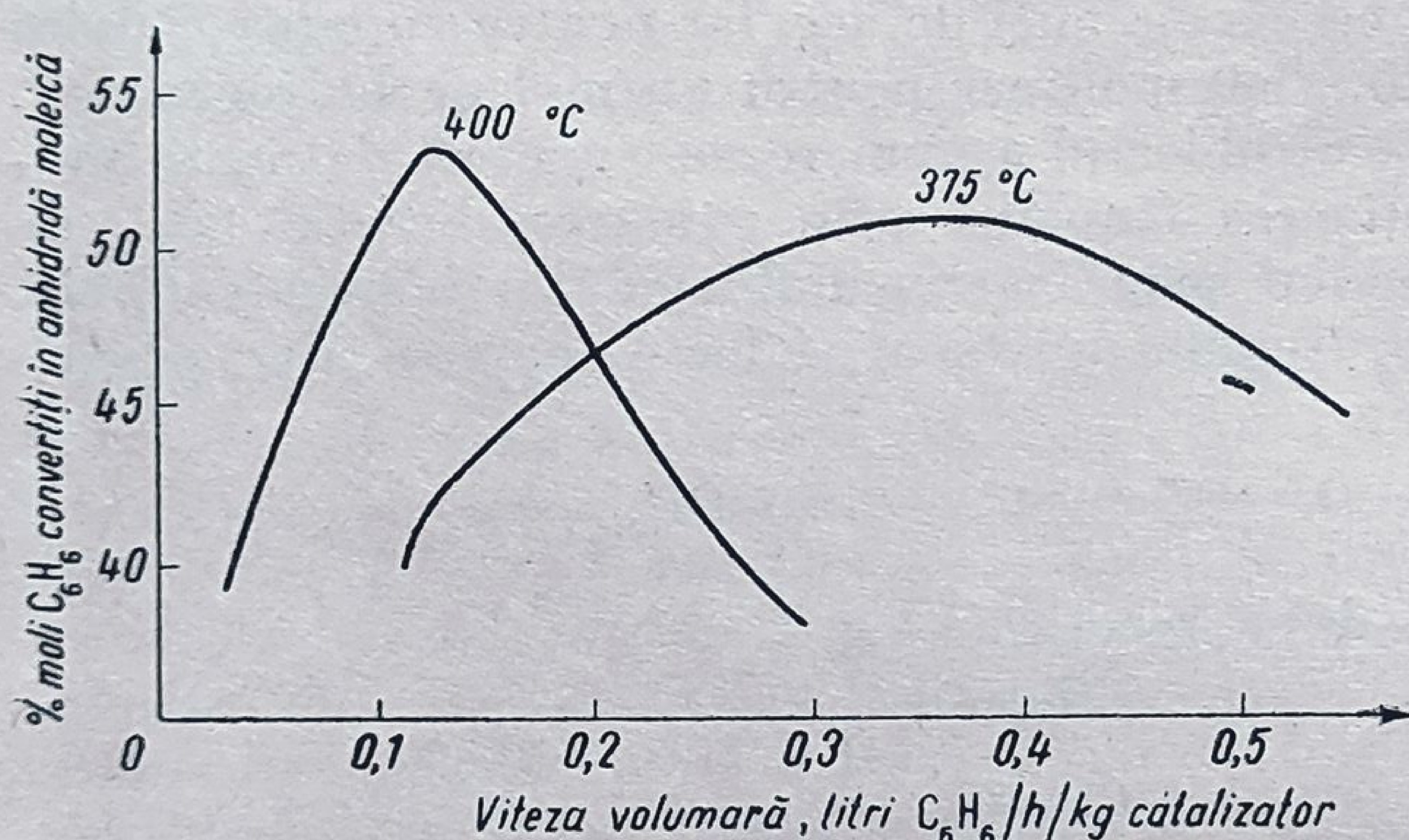


Fig. 69. Variaţia conversiei benzenului în anhidridă maleică cu viteza volumară pentru diferite temperaturi, în prezenţa V_2O_5.

Conversiile mari în produşi de ardere se datoresc, în parte, şi necesităţii de a lucra cu excese mari de aer (de circa 5 ori cantitatea teoretică de oxigen) pentru a evita reducerea pentoxidului de vanadiu în bioxid inactiv. Din această cauză concentraţia anhidridei maleice în gazele de reacţie este mică (în jurul a 1%) şi separarea ei prin absorbţie în apă, costisitoare.

Extinderea întrebuinţărilor ei la fabricarea unor materiale plastice cu proprietăţi particulare a determinat utilizarea procedeelor cu catalizator în strat fluidizat, care au permis obţinerea unor randamente de circa 70%[2].

[1] W Denton, H. Doherty, R. Krieble, Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1950), pp. 5, 777.
[2] J. Iwincki, T. Czarnota, Przem. chem., vol. 88, nr. 10 (1959), p. 621.

Oxidarea toluenului la benzaldehidă în fază gazoasă are mult mai mare importanță industrială decît oxidarea lui în acid benzoic, întrucît acesta se obține în cantăți mari și prin decarboxilarea acidului ftalic. La oxidarea incompletă a toluenului în fază gazoasă se pot forma următorii produși : benzaldehidă, acid benzoic, acid maleic, antrachinonă. Repartiția procentuală a acestora în produșii de reacție este funcție de factorii enumerați mai înainte.

Dacă se folosește oxid de vanadiu drept catalizator, la temperaturi între 400 și 450°C, conversia în benzaldehidă este favorizată de timpi de contact mici și poate atinge circa 50%. La timpi lungi de contact, cu același catalizator, se obțin conversii mari în acid benzoic, chiar dacă se lucrează la temperaturi mai joase (300°C).

Catalizatorii de molibden (MoO_3 singur sau amestecat cu V_2O_5), în prezența cărora viteza reacției de oxidare este mai mică, permit conversii mai mari în benzaldehidă, la temperaturi puțin mai înalte (450—500°C). Cea mai mare parte din benzaldehida întrebuințată în cantități mari în industria materiilor colorante, se prepară însă prin hidroliza clorurii de benziliden.

b. **Oxidarea xilenilor**

Aplicarea procedeelor industriale de oxidare a xilenilor izomeri este legată, pe de-o parte, de problema separării economice a izomerilor orto, meta, para și, pe de altă parte, de posibilitatea de valorificare economică a produșilor de oxidare obținuți pe această cale.

Într-adevăr, aplicarea pe scară industrială a procedeelor de oxidare a orto-xilenului în anhidridă ftalică este funcție de prețul de cost al anhidridei astfel obținute față de prețul de cost al anhidridei obținute prin oxidarea naftalinei. Economia fabricării acidului tereftalic prin oxidarea para-xilenului trebuie comparată și cu economia fabricării acidului tereftalic prin celelalte procedee, relativ numeroase, datorită tocmai dificultății de a obține para-xilen de o puritate suficientă.

Dezvoltarea fabricării acidului izoftalic este funcție de perspectivele, încă puțin cunoscute, de valorificare a acestuia în industria policondensatelor poliesterice și poliamidice.

Problema separării economice a izomerului para de izomerul meta este legată de posibilitățile, indicate recent în literatură, de oxidare selectivă a amestecului sau de posibilitățile de separare a acizilor izoftalic de tereftalic din produsul rezultat la oxidarea directă a amestecului xilenilor respectivi.

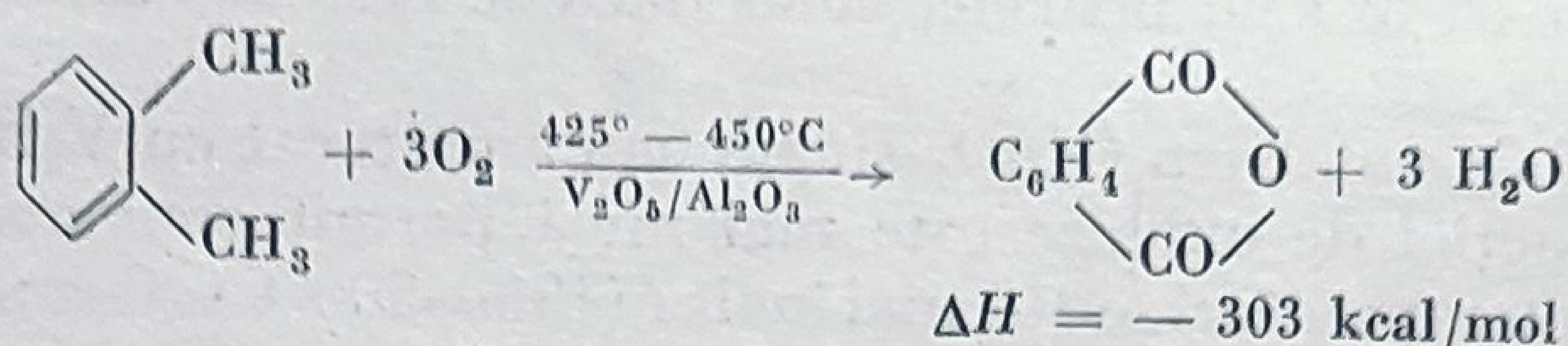
În literatură se găsesc un mare număr de date privind toate aceste diverse posibilități.

Sistematizarea lor trebuie să țină seama în primul rînd de scopul fabricațiilor enumerate mai înainte.

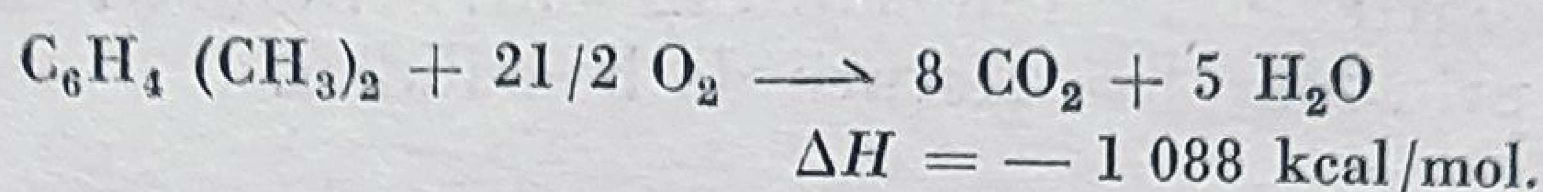
Din acest punct de vedere, condițiile de oxidare a orto-xilenului, relativ ușor separabil din amestecul de izomeri, se deosebesc de acelea de oxidare a izomerilor meta și para și sînt analoge condițiilor de oxidare a naftalinei în anhidridă ftalică.

1) *Oxidarea orto-xilenului.* Orto-xilenul, ca şi naftalina, se poate oxida — cu randamente acceptabile[1] — în anhidridă ftalică în condiţii relativ energice (în fază gazoasă şi cataliză eterogenă), pe cînd izomerii meta şi para dau, în aceleaşi condiţii, randamente mici în acizii ftalici respectivi şi conversii mari în produşi de oxidare înaintată (acid benzoic şi maleic). Din această cauză, izomerii meta şi para se oxidează în sisteme gaz-lichid la temperaturi mai joase, cu agenţi de oxidare [HNO_3, S, $(NH_4)_2SO_4$], într-una sau două trepte.

Ca şi în cazul celorlalte reacţii de oxidare, efectul termic este important şi în cazul orto-xilenului :



$$\Delta H = -303 \text{ kcal/mol}$$



$$C_6H_4(CH_3)_2 + 21/2\ O_2 \longrightarrow 8\ CO_2 + 5\ H_2O$$

$$\Delta H = -1\ 088 \text{ kcal/mol.}$$

În cazul fabricării anhidridei ftalice prin oxidarea naftalinei, sînt teoretic necesari 9 atomi de oxigen pentru formarea unui mol de anhidridă ftalică, pe cînd în cazul orto-xilenului sînt necesari numai 6. Efectul termic rezultat în cazul unei conversii teoretice în anhidridă ftalică este apreciabil mai mic în cazul orto-xilenului decît în cazul naftalinei. Randamentele sînt însă mai mici, datorită unei conversii mai mari în produşi de ardere (cu efect termic mare) şi economia fabricaţiei depinde în mare măsură de condiţiile de operare a instalaţiei şi de costul materiilor prime respective.

Reactoarele multitubulare caracteristice proceselor puternic exoterme tind să fie înlocuite cu reactoare lucrînd cu catalizator fluidizat. Pînă acum, cea mai mare parte din anhidrida ftalică se fabrică încă din naftalină.

În stare pură, anhidrida ftalică se prezintă sub formă de cristale aciculare albe : are punctul de topire 130°C şi punctul de fierbere 284,5°C. Poate fi purificată prin sublimare sau, mai rar, prin distilare în vid. Uneori poate fi recristalizată din tetraclorura de carbon. Analiza amestecurilor binare de anhidridă ftalică cu naftalină şi cu acid ftalic poate fi făcută rapid, după punctele de topire. Aproape 90% din producţia actuală de anhidridă ftalică se obţine pe această cale. Anhidrida ftalică se fabrică în cantităţi din ce în ce mai mari, fiind folosită în cea mai mare parte la fabricarea plastifianţilor (ftalat de etil, de butil, de octil) şi a răşinilor alchidice (produşi de condensare cu glicerină şi cu alţi polialcooli sau cu hidroxi-acizi). De asemenea, este utilizată la fabricarea produşilor intermediari folosiţi în industria materiilor colorante (antrachinonă).

În ultimii ani s-a căutat[2] stabilirea unor relaţii cantitative între principalele variabile ale procesului : raportul aer/hidrocarbură, temperatura şi timpul de contact pentru un anume catalizator la instalaţii cu catalizator fluidizat.

---

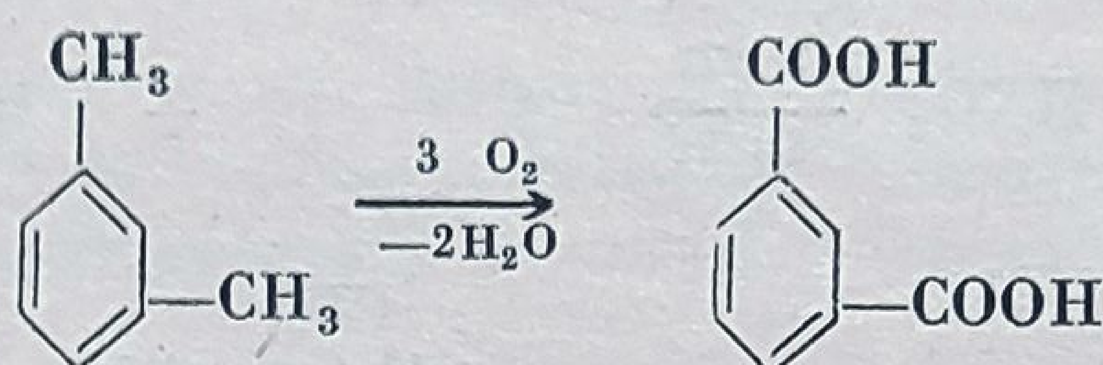
[1] Levine, Chem. Eng. Progr., vol. 43 (1947), p. 168; R. London, H. Harper Chemistry Industry (1961), p. 1143.

[2] P. Sherwood, Chimie et Industrie, vol. 82 (1959), p. 81. W. Betts. Industrial Chemist 1963 p. 320, 370. 411. A. Allen, Chemistry Industry 1963 p. 1225.

S-au propus astfel ecuații empirice stabilite pe baza unui mare număr de date experimentale, în care valoarea conversiei în anhidridă ftalică este dată de o relație care poate fi reprezentată grafic printr-o figură tridimensională alcătuită dintr-o familie de hiperboloizi.

Se pot prevedea astfel rezultatele experimentale pentru un număr mare de *grupe* de valori ale variabilelor luate în considerație. În aceeași lucrare se subliniază importanța suportului utilizat la prepararea catalizatorului de oxid de vanadiu. Cu V_2O_5 pe un suport $SiO_2 + K_2SO_4$ sînt necesari 2,8 m³ catalizator pentru a converti 100 kg naftalină în anhidridă ftalică pe oră, pe cînd cu V_2O_5 pe Al_2O_3 sînt necesari numai 0,34 m³ catalizator. În schimb, în primul caz randamentele sînt cu circa 20% mai mari.

2) *Oxidarea m-xilenului*, se face în scopul fabricării acidului izoftalic după reacția :

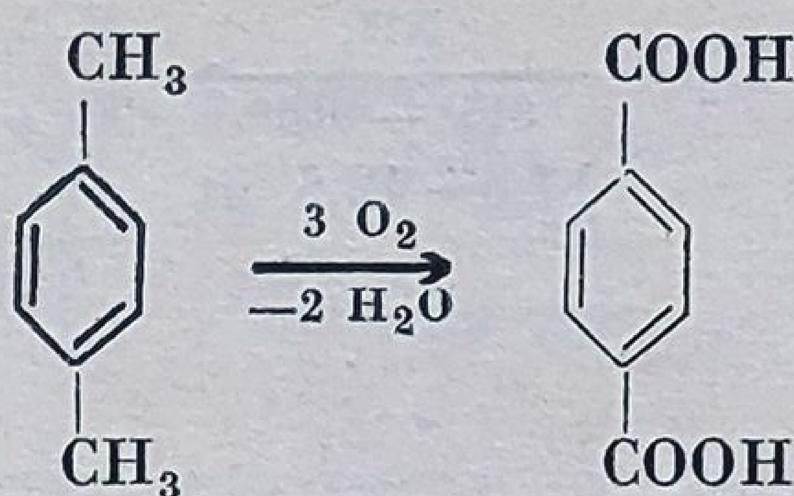


În literatură se indică[1] în acest scop procedee de oxidare sub presiuni ridicate (15—150 at) și temperaturi peste 200°C (200—350°C). Într-unul din procedeele relativ recente[2] se oxidează *m*-xilenul dintr-un amestec cu *p*-xilenul în prezența acetatului de mangan și a bromurii de amoniu la circa 200°C și 14—28 at. Separarea acizilor izoftalic și tereftalic obținuți în amestec se poate face prin cristalizarea fracționată a sărurilor lor cu aminele terțiare sau pe baza vitezelor lor de esterificare diferite.

S-a propus aplicarea procedeului de oxidare în fază gazoasă a amestecurilor de meta și para-xilen în scopul oxidării selective a *m*-xilenului și a celorlalte componente în afară de *p*-xilen în produși de ardere și pentru a obține astfel acid tereftalic pur.

În momentul de față există instalații de oxidare a *m*-xilenului în acid izoftalic producînd anual cantități de ordinul cîtorva zeci de mii de tone.

3) *Oxidarea p-xilenului* în acid tereftalic după reacții de tipul :



a făcut obiectul celor mai numeroase studii, dată fiind importanța acestuia pentru industria fibrelor sintetice. S-a spus mai înainte că aplicarea procedeelor de oxidare în fază gazoasă duce și în cazul *p*-xilenului la conversii mari în produși de ardere.

De aceea s-au aplicat în acest caz procedee de oxidare sub presiune (14—40 at) în prezența unor săruri solubile de cobalt sau de mangan (nafte-

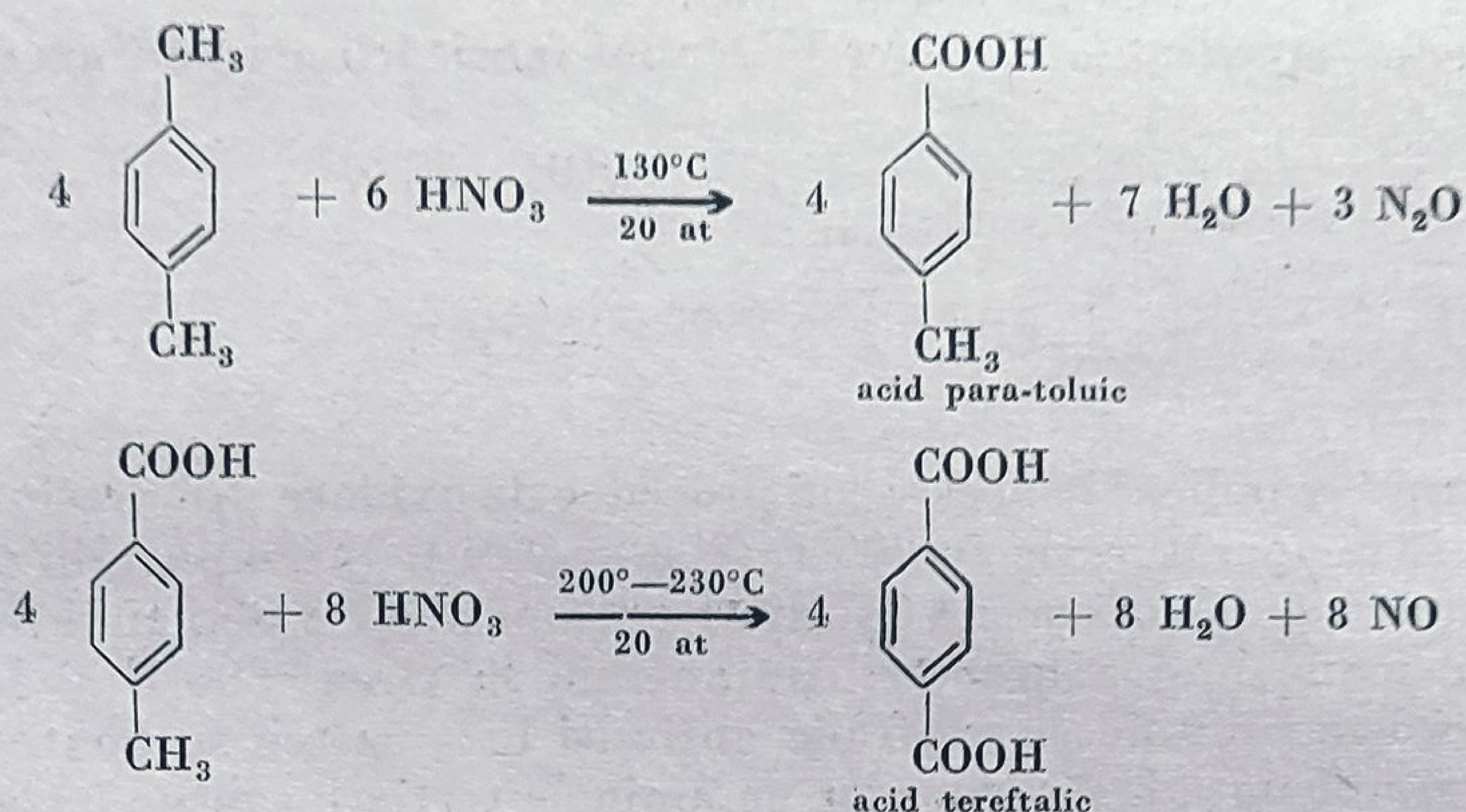
---

[1] Lum, Carlston, Ind. Eng. Chem., vol. 44 (1952), p. 1595.
[2] Al IV-lea Congres mondial de petrol, secția V (1955).

nat, oleat), ceea ce permite realizarea reacţiei cu viteze acceptabile, fie în două etape — prin intermediul acidului *p*-toluic $CH_3-C_6H_4-COOH$ format în prima etapă — fie într-o singură etapă — în prezenţa sărurilor de mangan şi bromurii de amoniu.

În procedeele în care se lucrează în două etape, acidul toluic separat în prima etapă este esterificat în esterul său metilic, mai rezistent la oxidarea ulterioară, ceea ce permite obţinerea unor randamente ridicate dar implică o operaţie de separare în plus.

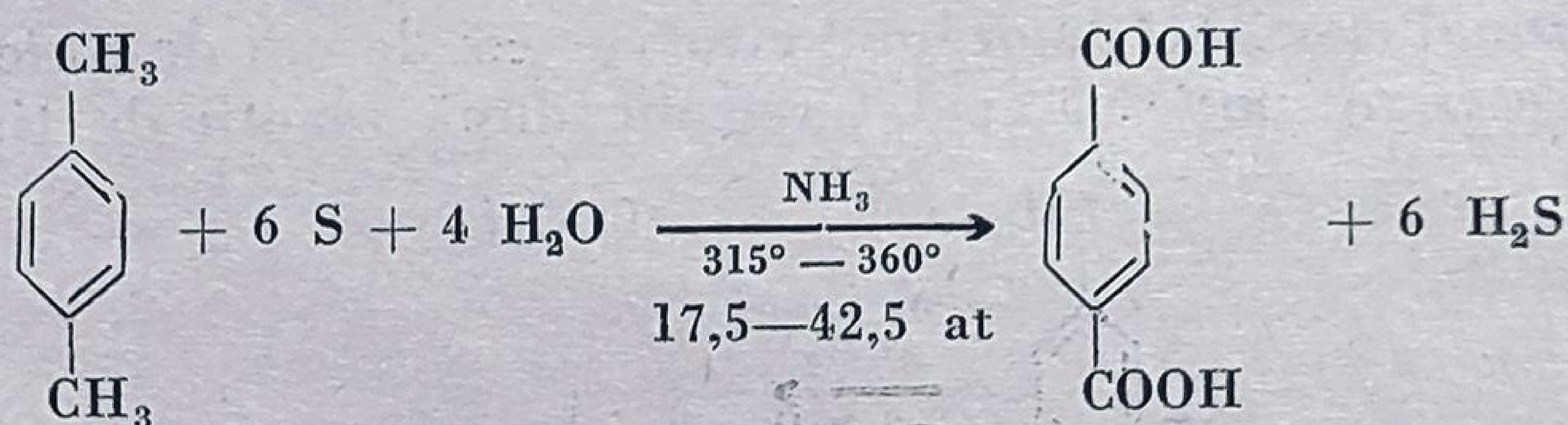
În procedeul de oxidare cu acid azotic (avînd pînă la 40% concentraţie) se lucrează de asemenea în două etape[1] :



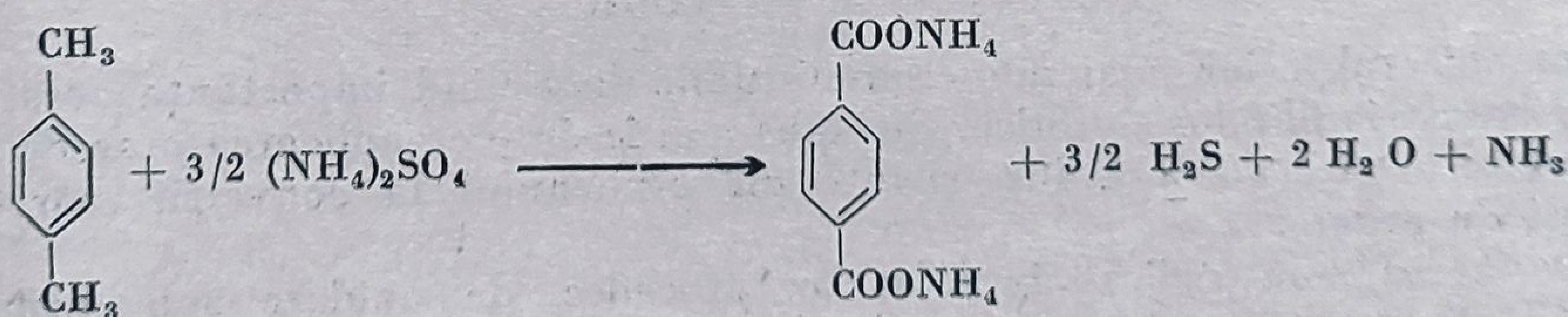
Se lucrează cu 2,4 kg HNO_3 (100%) pentru 1 kg xilen.

Procedeul dă un randament de circa 85% în acid tereftalic, este aplicabil şi la *m*-xilen (cu 70% randament), dar impune recuperarea oxizilor de azot.

S-a aplicat de asemenea metoda de oxidare a *p*-xilenului cu sulf sau cu sulfat de amoniu[2] în soluţii apoase amoniacale, după reacţiile :



şi



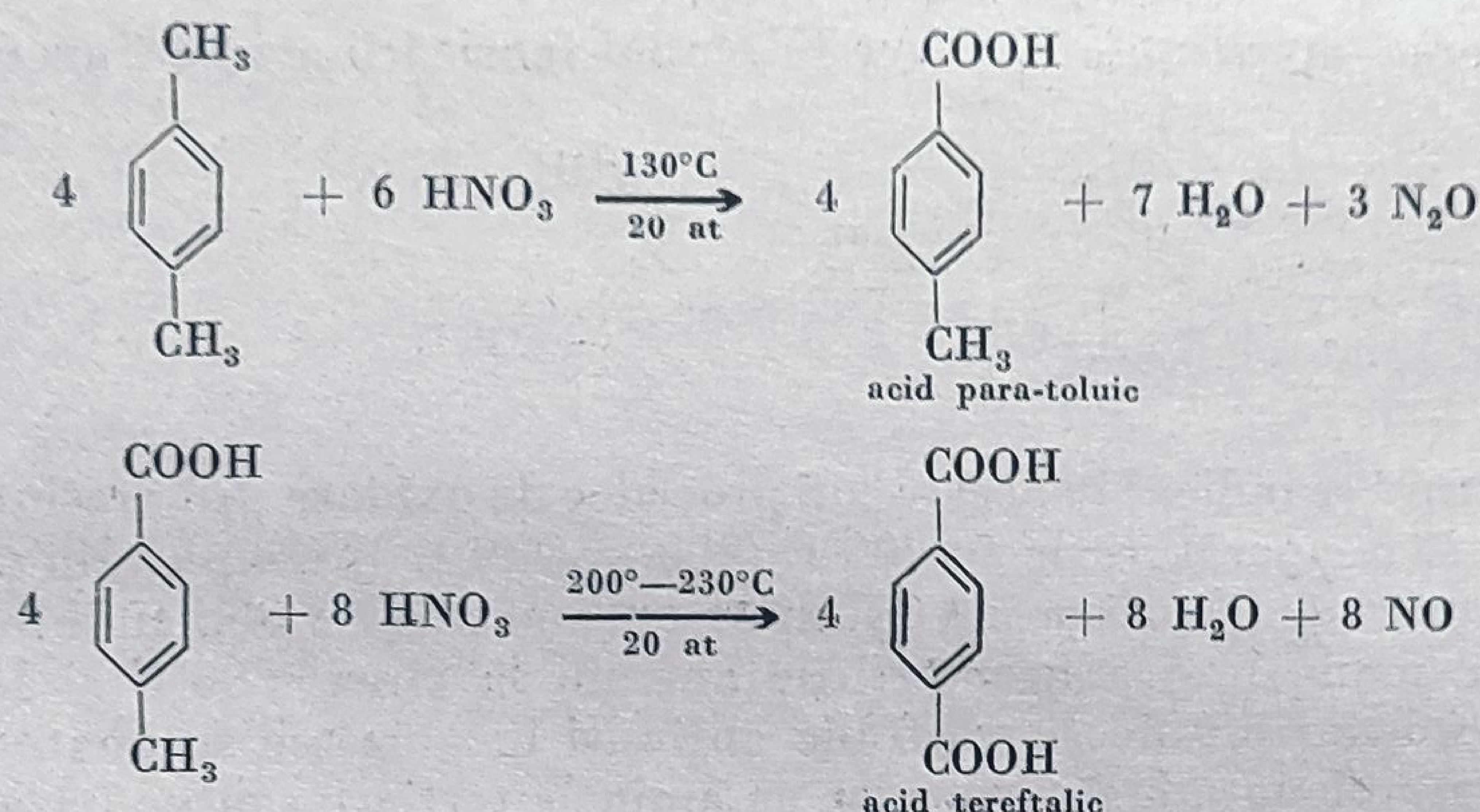
---

[1] W. Sherwood, Petroleum Refiner, vol. 37 (1958), p. 155.
[2] xx Ref. J. Himii SSSR, vol. 1 (1950), p. 826.
W. Toland, J. Am, Chem. Soc. vol. 82 (1960) p. 1911

nat, oleat), ceea ce permite realizarea reacției cu viteze acceptabile, fie în două etape — prin intermediul acidului *p*-toluic CH_3—⟨⟩—COOH format în prima etapă — fie într-o singură etapă — în prezența sărurilor de mangan și bromurii de amoniu.

În procedeele în care se lucrează în două etape, acidul toluic separat în prima etapă este esterificat în esterul său metilic, mai rezistent la oxidarea ulterioară, ceea ce permite obținerea unor randamente ridicate dar implică o operație de separare în plus.

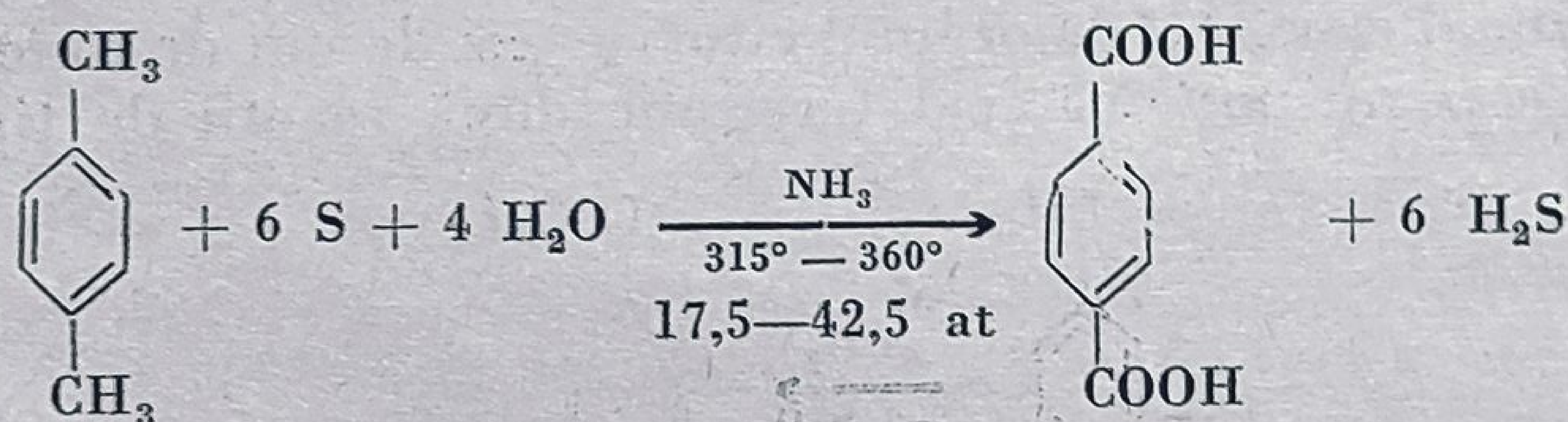
În procedeul de oxidare cu acid azotic (avînd pînă la 40% concentrație) se lucrează de asemenea în două etape[1]:



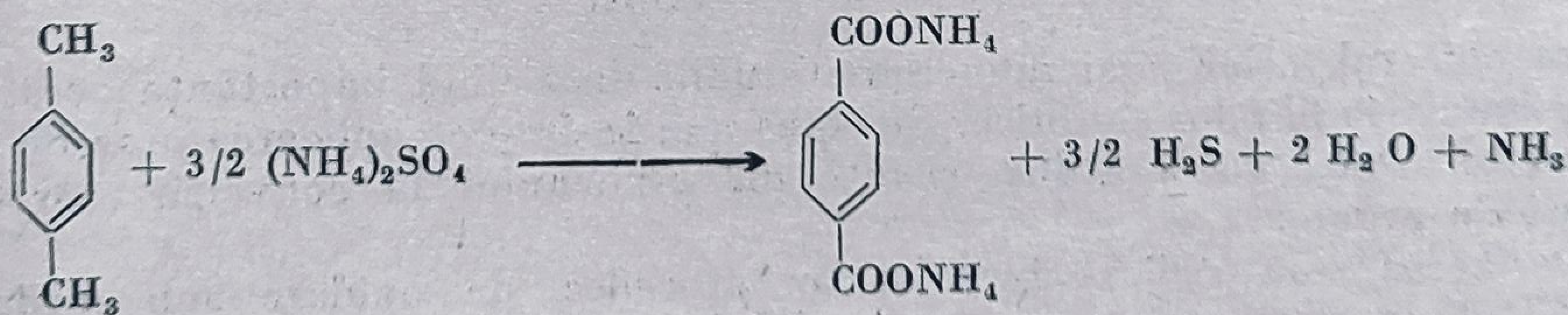
Se lucrează cu 2,4 kg HNO_3 (100%) pentru 1 kg xilen.

Procedeul dă un randament de circa 85% în acid tereftalic, este aplicabil și la *m*-xilen (cu 70% randament), dar impune recuperarea oxizilor de azot.

S-a aplicat de asemenea metoda de oxidare a *p*-xilenului cu sulf sau cu sulfat de amoniu[2] în soluții apoase amoniacale, după reacțiile:



și



---

[1] W. Sherwood, Petroleum Refiner, vol. 37 (1958), p. 155.
[2] xx Ref. J. Himii SSSR, vol. 1 (1950), p. 826.
W. Toland, J. Am, Chem. Soc. vol. 82 (1960) p. 1911

După unele date sumare publicate pînă acum, randamentul obținut în aceste procedee continue ar fi de circa 95%, dar este necesară recuperarea sulfului din hidrogenul sulfurat format.

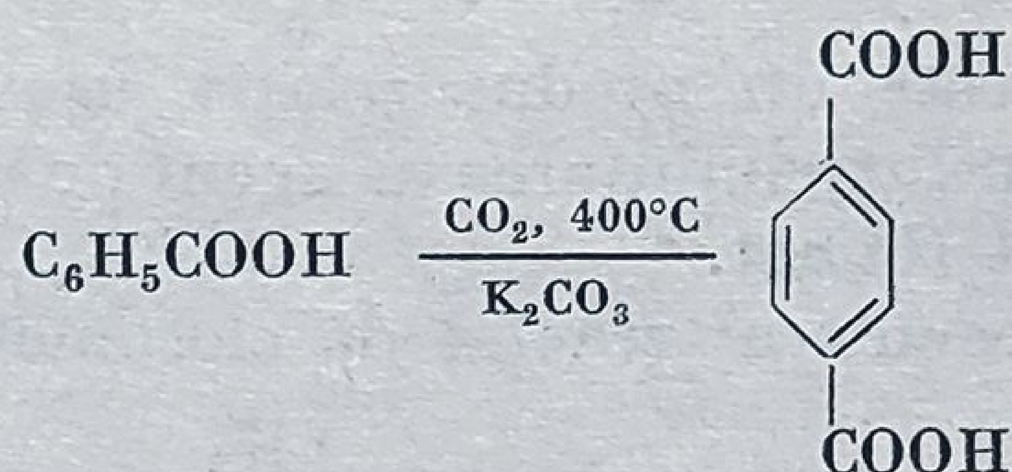
Dintre numeroase alte procedee de oxidare propuse, merită relevat procedeul de inițiere a reacției de oxidare a *p*-xilenului cu azo-bio-izobutironitril[1], ceea ce a permis scăderea temperaturii de oxidare cu oxigen sub presiune, în prezența naftenatului de cobalt, și o mărire a conversiei.

c. Alte metode de fabricare a acidului tereftalic

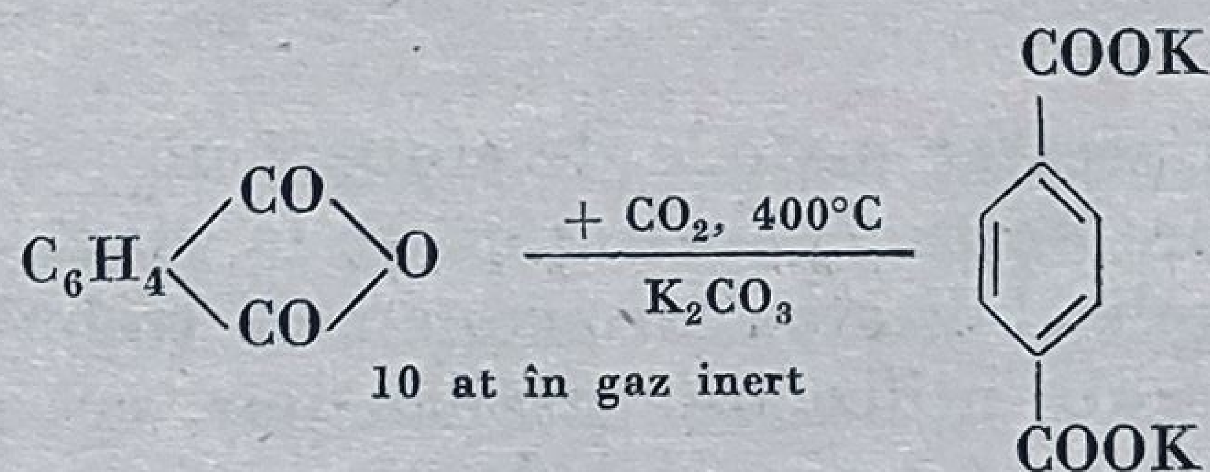
Dificultatea de a asigura producția unei cantități suficiente de *p*-xilen din petrol sau din gudroane de cărbuni a determinat căutarea unor metode de sinteză a acidului tereftalic și pe alte căi. Printre cele mai importante sînt următoarele :

— oxidarea în fază lichidă a *p*-diizopropil-benzenului produs secundar în cursul fabricațiilor de mare volum a izopropil-benzenului prin alchilarea benzenului cu propenă;

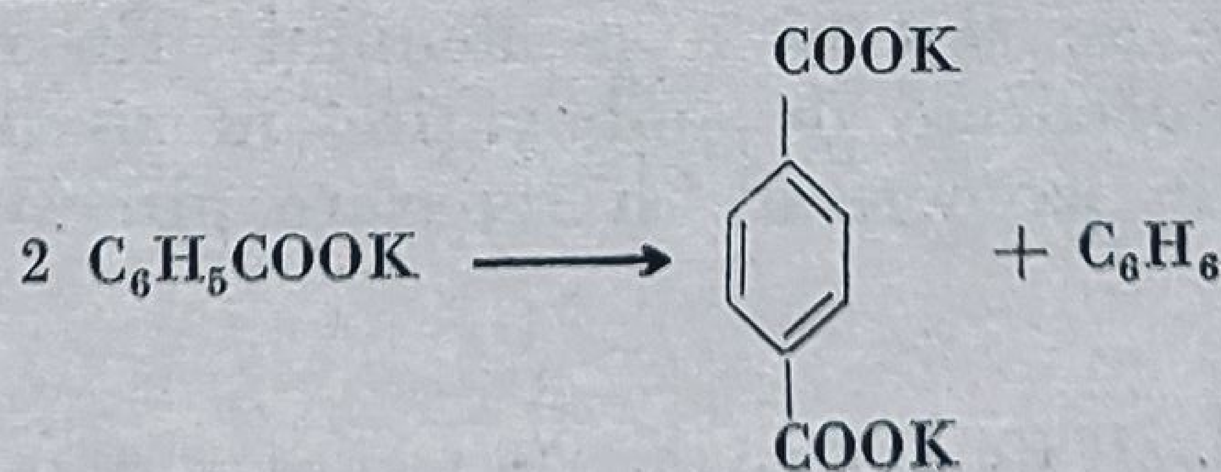
— aplicarea reacției de carboxilare a acidului benzoic cu bioxid de carbon în prezența carbonatului de potasiu sub presiune de gaz inert, în prezența unor compuși de zinc, cadmiu sau plumb drept catalizatori[2] permite obținerea unor randamente de circa 82% :



Cum o mare parte din acidul benzoic produs în momentul de față se obține prin decarboxilarea acidului ftalic, s-a încercat și aplicat cu succes reacția direct asupra anhidridei ftalice :



În realitate, are loc o reacție de disproporționare a benzoatului de potasiu cu circa 75% randament :

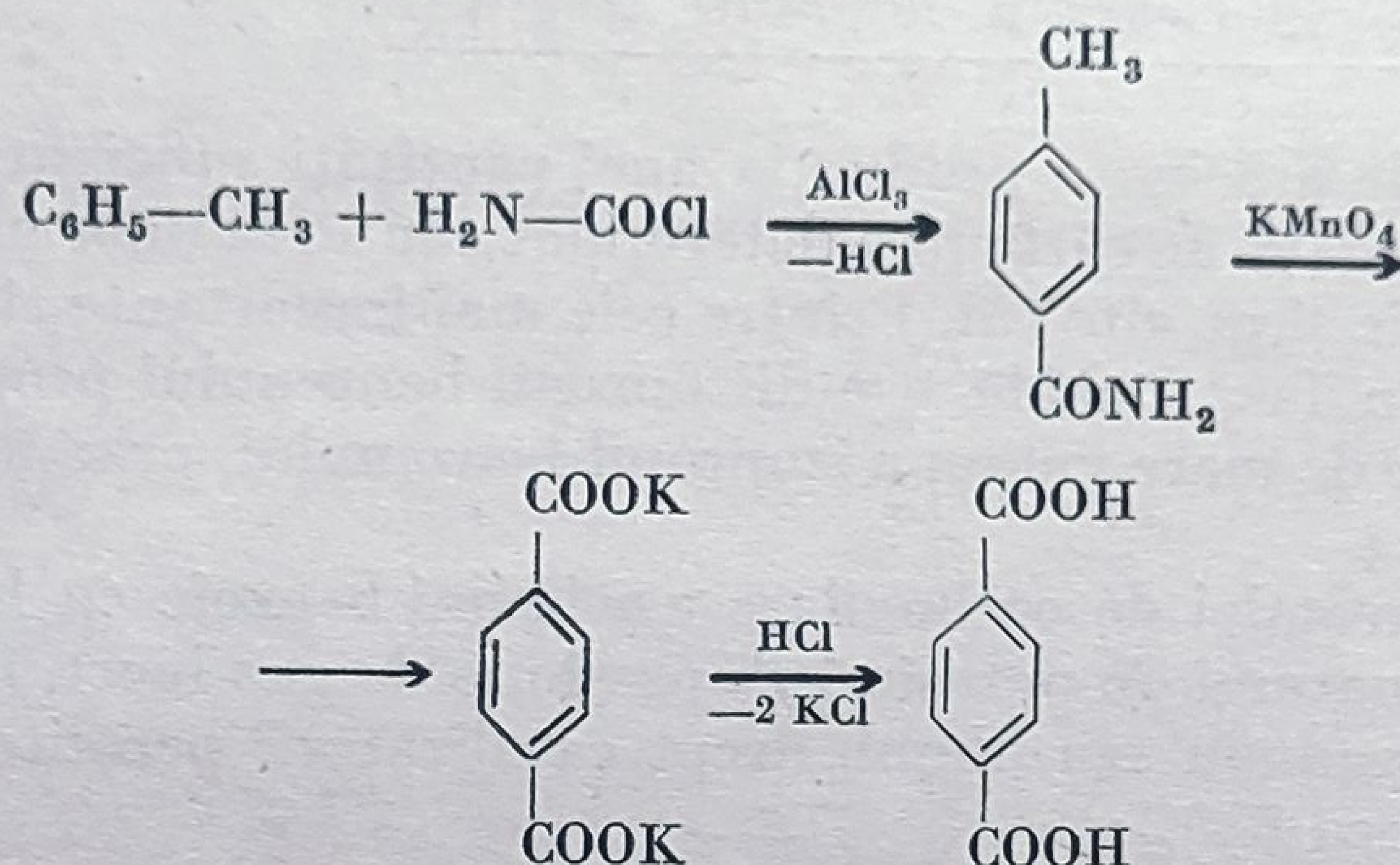


[1] S. Fumasoni, La Chimica e l'Industria, vol. 11 (1959), p. 1005.
[2] x... Chem. Eng., vol. 65, nr. 1 (1958), p. 76; Chem. Age. vol. 84 (1960), pp. 106, 2140.

Din punctul de vedere al costului materiilor prime, acest procedeu este foarte avantajos; se pare însă că necesită investiții mari.

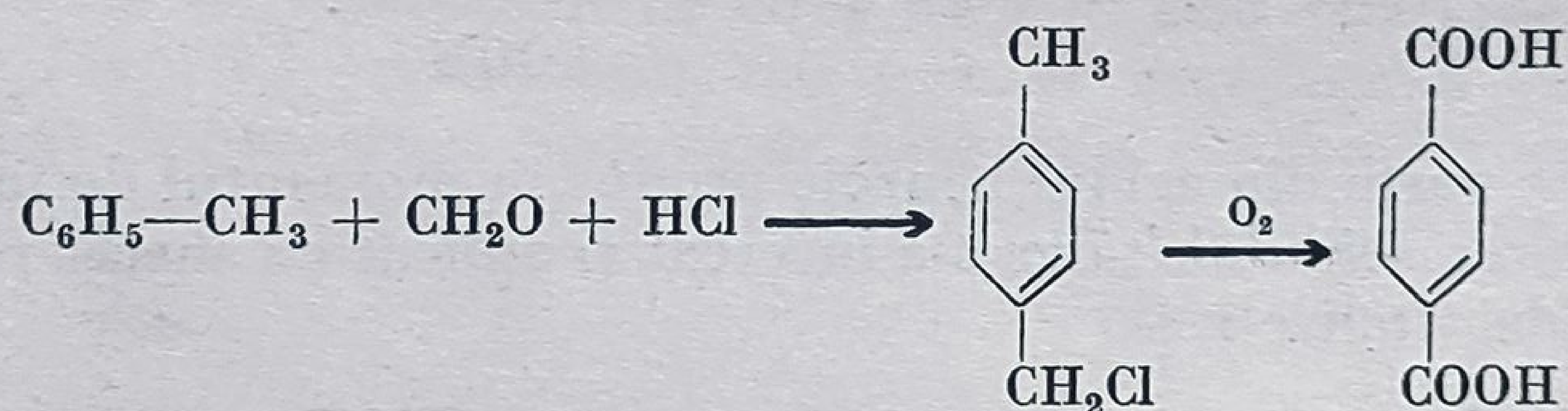
Reacții de izomerizare analoge aceleia a sării dipotasice a acidului ftalic s-au aplicat și sării respective a acidului izoftalic, obținîndu-se randamente de circa 73—74% în acid tereftalic[1].

Într-un alt procedeu se pleacă de la toluen, obținîndu-se, într-o primă etapă, prin tratare cu clorură de carbamil ($H_2N - COCl$), în prezență de $AlCl_3$, amida acidului *p*-toluic care este apoi oxidată (cu $KMnO_4$) în acid tereftalic după următoarea succesiune de reacții :



Clorura de carbamil este un produs relativ ușor accesibil prin reacția amoniacului cu fosgenul, dar întrebuințarea ca agent de oxidare a permanganatului duce la un preț de cost ridicat.

S-a mai aplicat, de asemenea[2] reacția de clorometilare a toluenului :



Economia aplicării acestor metode de sinteză nu este încă bine cunoscută, dat fiind că cea mai mare parte au fost aplicate la scară de laborator sau pilot.

Pe de altă parte, aplicabilitatea lor economică trebuie comparată nu numai cu aceea a procedeelor care utilizează *p*-xilen pur, cu preț de cost ridicat, dar și cu aceea a procedeelor în care se oxidează amestecuri de xilen și se separă apoi acizii ftalici sau se realizează o oxidare selectivă la acid ftalic numai a *p*-xilenului.

În sfîrșit, procedeele de sinteză a *p*-xilenului prin metodele enumerate trebuie comparate cu procedeele de îmbogățire în *p*-xilen a amestecurilor obținute din benzine prin izomerizare și separare ulterioară prin procedeele cunoscute.

---

[1] B. Krujolov, H. Hceeian, A. Pavlicev, Him. Nauk prom-st SSSR, nr. 4 (1959), p. 20.

[2] A. Glatz, I. Dinulescu, A. Mihai, Rev. Chimie A.S.I.T., vol. 11, nr. 1 (1960), p. 5; E. Proft, Chemische Technik, nr. 9 (1953), p. 503.

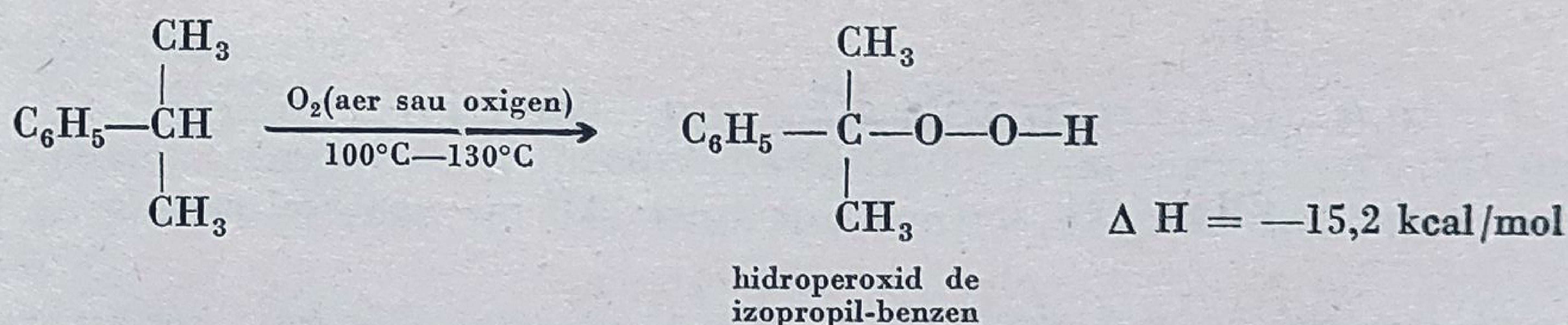
d. Oxidarea izopropil-benzenului (cumenului)[1]

Izopropil-benzenul (cumenul) a fost fabricat pe scară industrială încă din 1940, în scopul utilizării lui drept carburant octanic. Ulterior, a fost utilizat la fabricarea hidroperoxidului de cumen, necesar ca promotor la fabricarea cauciului sintetic.

După descoperirea[2] reacției de formare a acetonei și a fenolului prin hidroliza hidroperoxidului de cumen (în 1944), o serie de lucrări de cercetare la scară pilot au dus, în 1949, la punerea în funcțiune a unor instalații industriale de fabricat fenol și acetonă prin această metodă. Datorită creșterii continue a consumului de fenol, această metodă s-a extins foarte repede, astfel încît în 1960 circa 50% din producția de fenol este obținută din izopropil-benzen. Restul producției de fenol este obținut încă prin procedeele clasice de topire alcalină a benzen-sulfonatului de sodiu, prin hidroliza clor-benzenului și prin separare din gudroanele de cărbuni.

O instalație de fabricare a fenolului din izopropil-benzen s-a pus în funcțiune la Combinatul de cauciuc sintetic Onești.

Viteza reacției de oxidare a cumenului cu oxigen în sistem gaz-lichid este apreciabilă, chiar în absența inițiatorilor, datorită reactivității bine cunoscute a atomilor de hidrogen legați de atomi de carbon terțiari și situați în poziția α față de un ciclu aromatic[3].



Reacția de mai sus prezintă toate caracteristicile reacțiilor de „auto-oxidare“ radicalică discutate mai înainte și poate avea loc, cu perioade de inducție relativ lungi, și în absența promotorilor.

Într-o serie de lucrări[4] recente s-a căutat stabilirea unei ecuații cinetice în reacția de formare a hidroperoxidului de cumen în prezența diverșilor promotori (hidroperoxizi organici, ca, de exemplu, hidroperoxidul tetralinei, și esteri ai peracizilor, ca, de exemplu, perbenzoatul de terțiar-butil) sau în prezența cicloparafinelor și olefinelor.

---

[1] H. Salt, Chem. Ind. (1953), p. 843; Chem. Eng., vol. 60 (1953), p. 104; J. Leszczynski, Przem. Chem., vol. 37 (1958), p. 30; G. Armstrong, R. Hall, D. Quinn, J. Am. Chem. Soc., vol. 72 (1950), p. 666.

P. G. Sergheev, B. Konjolov, Him, Nauk prom-st SSSR, nr. 4 (1957), p. 9; J. Obscei himii, SSSR, vol. 28 (1958), p. 2547;

[2] H. Hock, S. Long, Ber., vol. 77 (1944), p. 257; H. Hock, H. Kupf, Angew. Chem., vol. 69, nr. 10 (1957), p. 313.

[3] Melville, J. Chem. Soc. (1954), p. 944; G. Armstrong, R. Holl, D. Quinn, J. Am. Chem. Soc., vol. 72 (1950), p. 666; Nature, vol. 164 (1949), p. 834.

[4] P. Sergheev, *loc. cit.*; G. Russel, J. Am. Chem. Soc., vol. 78 (1956), p. 1047.

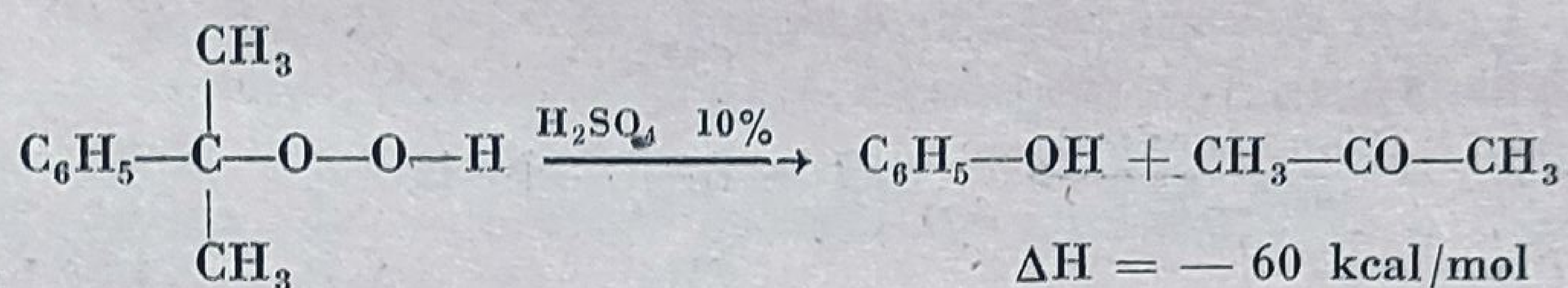
S-a determinat astfel perioada de inducție și s-a arătat că reacția este puternic influențată de prezența inhibitorilor (compuși cu sulf, ca, de exemplu, izopropil-tiofenul) și a promotorilor și că este autocatalitică.

Mecanismul reacției de oxidare în prezența metalelor utilizate drept catalizator este mai puțin cunoscut. În acest caz metalele ar putea interveni printr-un mecanism de cataliză eterogenă cu formarea unor specii moleculare cu caracter de radical liber, sau prin reacții de transfer de electroni între hidroperoxizi și metalul prezent într-o stare inferioară de valență sau, în fine, prin formarea unor combinații cu hidroperoxizii care au un caracter acid.

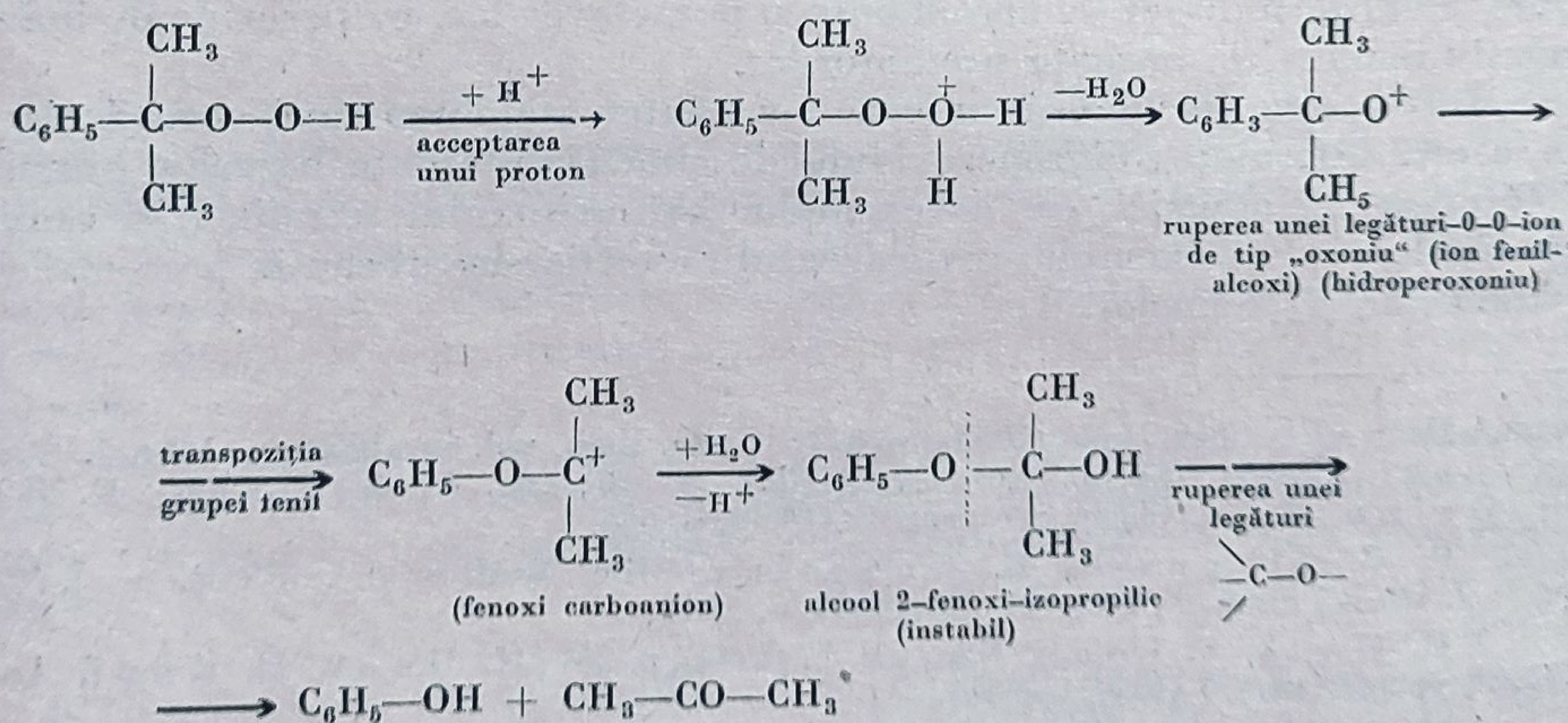
Alegerea unui promotor sau a unui catalizator potrivit pentru a mări viteza reacției radicalice de formare este dificilă, datorită faptului că o mare parte din catalizatorii clasici de oxidare (metalele tranziționale) măresc mult și viteza reacției ulterioare de descompunere a hidroperoxidului de cumen.

S-a constatat apoi că în prezența cuprului se pot obține viteze de circa 5 ori mai mari decît în absența lui. S-au obținut astfel conversii de circa 11% în greutate pe oră, cu randamente foarte mari, de circa 98%[1].

Principala dificultate tehnologică la aplicarea acestui procedeu este păstrarea unor raporturi economice între conversia și randamentul în hidroperoxid în etapa de oxidare și între conversia și randamentul în fenol și acetonă în etapa de hidroliză a hidroperoxidului format:



Reacția aceasta are loc în prezența substanțelor capabile să cedeze protoni printr-un mecanism ionic în fază lichidă după schema următoare:



---

[1] P. Fortuin, H. Waterman, Chem. Eng. Sci., nr. 2 (1953), p. 182.

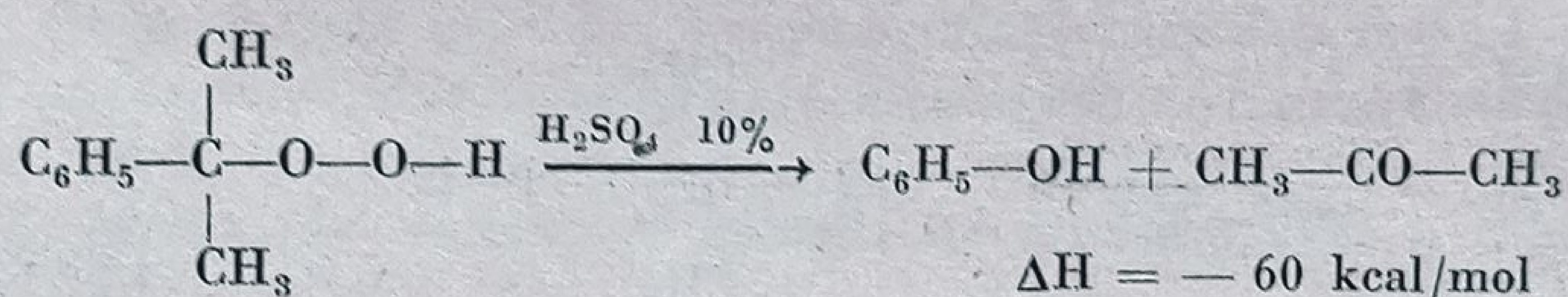
S-a determinat astfel perioada de inducție și s-a arătat că reacția este puternic influențată de prezența inhibitorilor (compuși cu sulf, ca, de exemplu, izopropil-tiofenul) și a promotorilor și că este autocatalitică.

Mecanismul reacției de oxidare în prezența metalelor utilizate drept catalizator este mai puțin cunoscut. În acest caz metalele ar putea interveni printr-un mecanism de cataliză eterogenă cu formarea unor specii moleculare cu caracter de radical liber, sau prin reacții de transfer de electroni între hidroperoxizi și metalul prezent într-o stare inferioară de valență sau, în fine, prin formarea unor combinații cu hidroperoxizii care au un caracter acid.

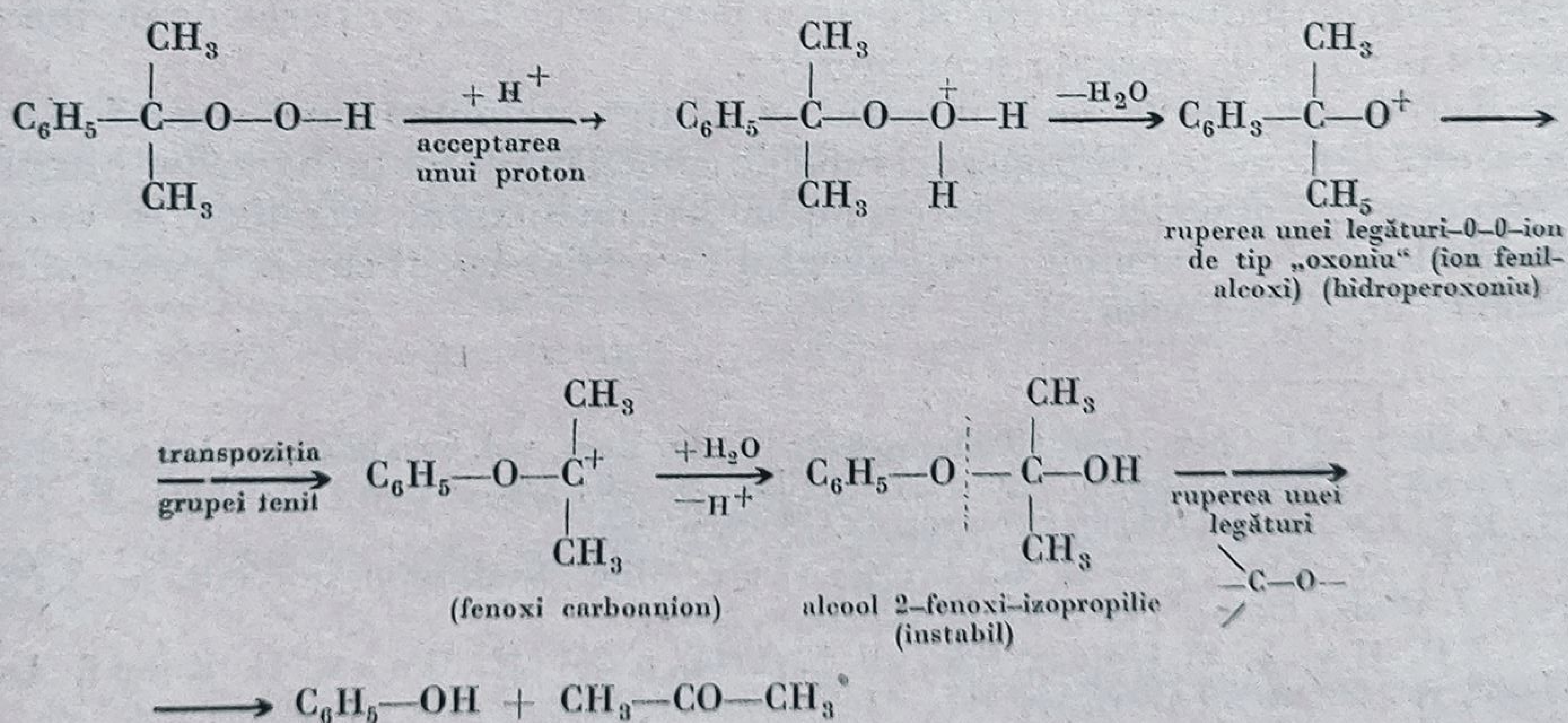
Alegerea unui promotor sau a unui catalizator potrivit pentru a mări viteza reacției radicalice de formare este dificilă, datorită faptului că o mare parte din catalizatorii clasici de oxidare (metalele tranziționale) măresc mult și viteza reacției ulterioare de descompunere a hidroperoxidului de cumen.

S-a constatat apoi că în prezența cuprului se pot obține viteze de circa 5 ori mai mari decît în absența lui. S-au obținut astfel conversii de circa 11% în greutate pe oră, cu randamente foarte mari, de circa 98%[1].

Principala dificultate tehnologică la aplicarea acestui procedeu este păstrarea unor raporturi economice între conversia și randamentul în hidroperoxid în etapa de oxidare și între conversia și randamentul în fenol și acetonă în etapa de hidroliză a hidroperoxidului format :



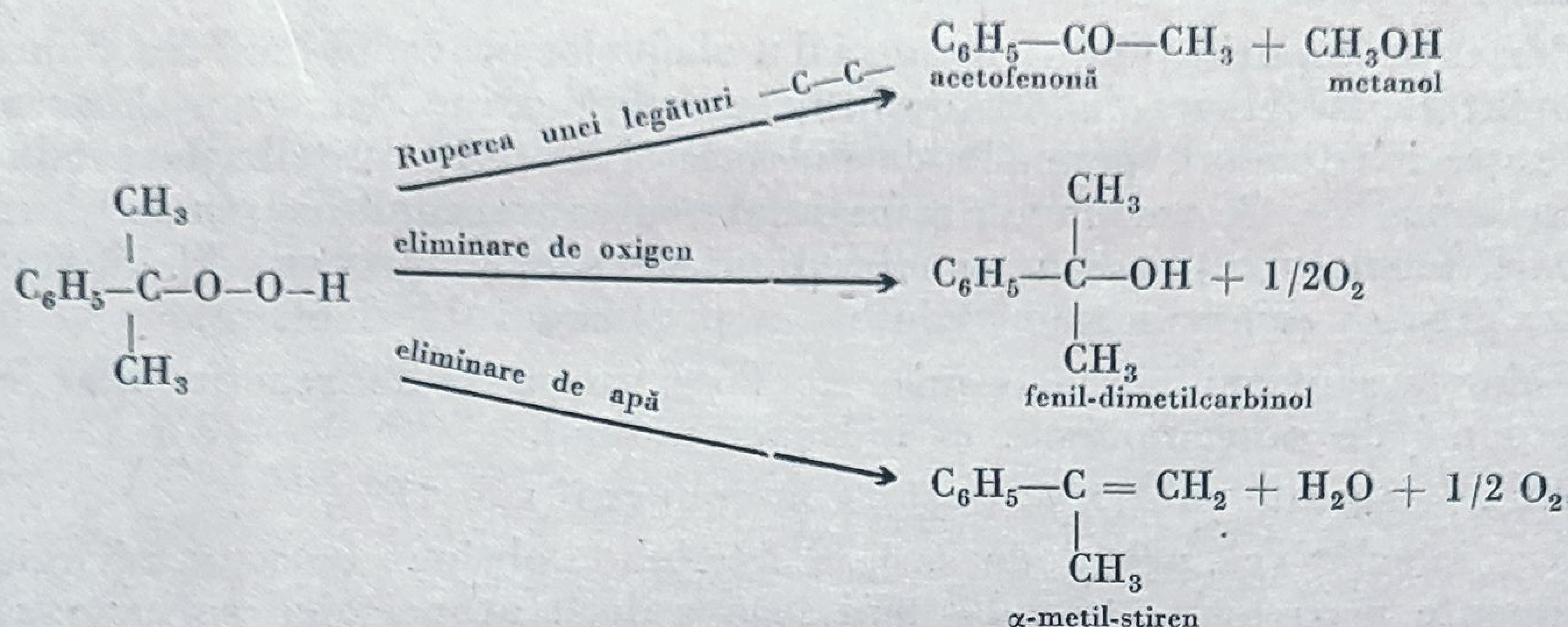
Reacția aceasta are loc în prezența substanțelor capabile să cedeze protoni printr-un mecanism ionic în fază lichidă după schema următoare :



[1] P. Fortuin, H. Waterman, Chem. Eng. Sci., nr. 2 (1953), p. 182.

Cinetica acestei reacții cît și a altor reacții paralele sau succesive a făcut obiectul a numeroase studii[1].

În afară de aceasta, hidroperoxidul de cumen se mai poate descompune după următoarele scheme de reacții cunoscute :



Vitezele relative ale acestor reacții variază mult cu condițiile de lucru. Pe de altă parte, fenil-dimetil-carbinolul dă cu fenolul produși de policondensare cu caracter rășinos, iar α-metil-stirenul — produși de polimerizare inferiori.

e. Procedee industriale[2]

Industrial, reacția se realizează barbotînd aer la circa 5—10 at, într-un vas de presiune în care se află izopropil-benzen la o temperatură de circa 100—130°C.

Contactarea fazelor, gazoasă și lichidă, se poate face în turnuri de reacție sau în autoclave cu agitație, în prezența unor emulgatori — de obicei de tip anionic — care să permită realizarea unor emulsii cît mai stabile. În unele procedee se lucrează cu proporțiile de 3 părți fază apoasă la 1 parte hidrocarbură și la un pH alcalin (8,5—10,5) care asigură o stabilitate mai mare a hidroperoxidului format.

Totuși, atingerea unei concentrații prea mari de hidroperoxid — în condițiile aplicate în etapa de oxidare — determină creșterea vitezei reacțiilor de descompunere ale acestuia în produși nedoriți și deci scăderea randamentului.

Din această cauză, se lucrează de obicei astfel încît să nu se depășească concentrațiile corespunzătoare unei conversii de circa 20—25% a izopropil-benzenului în hidroperoxid sau, după un alt procedeu (P. Sergheev), pe măsură ce crește conversia de hidroperoxid se lucrează la temperaturi mai joase, ceea ce permite probabil realizarea unor conversii mai mari fără o scădere prea mare a randamentului și cu pericole de descompunere explozivă a soluțiilor concentrate

---

[1] P. Sergheev, *loc, cit.*; Salt, *loc. cit.*; M. Kharasch, J. Org. Chem. 16.105 (1951); Melville, *loc. cit.*; F. Seubold, W. Vaughan, J. Am. Chem. Soc., vol. 75 (1953), p. 3790.

[2] N. Piniaghin, Neftianik, nr. 11 (1959), p. 30; Tonn, Chem. Eng., vol. 61, nr. 11 (1954), p. 157.

de hidroperoxid mai mici. Tot în scopul limitării pericolelor de explozie se introduc o dată cu aerul, în turnurile de reacţie, şi vapori de apă.

Condiţiile de operare ale reactorului de oxidare (durata perioadei de inducţie, temperatura, conversia de regim etc.) sînt funcţie în foarte mare măsură de puritatea izopropilbenzenului utilizat.

Prezenţa impurităţilor — în special a olefinelor provenind din fracţiunea C_3 întrebuinţată la fabricarea izopropil-benzenului prin alchilarea benzenului — măreşte foarte mult perioada de inducţie şi schimbă distribuţia produşilor de descompunere. Se recomandă pentru fabricarea izopropil-benzenului destinat fabricării fenolului utilizarea unei fracţiuni de propan propenă liberă de alte olefine, precum şi purificarea înaintată a produsului de alchilare.

Chiar la conversiile relativ mici de 25% în masa de reacţie apar circa 2% produşi de descompunere ai hidroperoxidului.

Nu se constată prezenţa acestora la conversii sub 15%.

S-a calculat că preţul de cost al fenolului obţinut la conversii mici şi randamente mari este apreciabil mai scăzut decît atunci cînd se lucrează cu conversii mari, deşi în acest caz intervine în proporţie mai mare costul recirculării, şi repurificării, izopropil-benzenului nereacţionat.

Modul în care se prelucrează ulterior soluţia de hidroperoxid de cumen, în cumen, obţinută în prima etapă este funcţie de concentraţia sa în hidroperoxid.

În procedeele în care se obţin conversii ale cumenului în hidroperoxid în jurul a 25% este necesară concentrarea hidroperoxidului din soluţie prin fracţionare în vid într-una sau în două coloane de fracţionare lucrînd la presiuni între 30 şi 5 mm Hg şi la temperaturi între 95 şi 85°C. După unele date din literatură, concentraţia în hidroperoxid a soluţiilor astfel obţinute variază între 70 şi 90%.

S-au propus şi alte metode de obţinere a hidroperoxidului concentrat, şi anume, separarea de cumen prin extracţie cu soluţii apoase de hidroxid de sodiu, întrucît sarea de sodiu a hidroperoxidului de cumen $\left[(C_6H_5{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}O{-}O)^- Na^+ \right]$ este solubilă în apă.

Hidroperoxidul este apoi separat în stare pură prin tratarea soluţiei apoase a acestei săris cu bioxid de carbon.

Deşi în felul acesta se poate obţine un hidroperoxid foarte concentrat, consumul de chimicale necesar determină un preţ de cost prea ridicat faţă de celelalte procedee.

În alte procedee se supune direct prelucrării ulterioare amestecul de reacţie obţinut în secţia de oxidare. Concentraţia hidroperoxidului din amestec este funcţie însă, aşa cum am văzut, de modul de operare a instalaţiei de oxidare. Astfel, în cazul procedeelor în care temperatura de lucru este scăzută, pe măsură ce creşte conversia se pot obţine concentraţii mai mari de hidroperoxid în amestecul de reacţie brut.

Etapa a doua a acestei fabricaţii cuprinde realizarea reacţiei de descompunere a hidroperoxidului de cumen în prezenţa catalizatorilor acizi.

Aplicarea economică a acestei reacţii pune următoarele probleme principale teoretice şi tehnologice : realizarea unei distribuţii favorabile a produşilor de reacţie, asigurarea unui schimb de căldură suficient de eficace pentru evacuarea importantei cantităţi de căldură degajată într-un timp foarte scurt, separarea şi valorificarea produşilor de reacţie, purificarea şi recircularea izopropilbenzenului nereacţionat etc.

Influenţa condiţiilor de lucru asupra distribuţiei produşilor de reacţie a fost discutată în mare parte mai înainte. În instalaţiile industriale descrise în literatură se obţin randamente destul de ridicate, de circa 93—95% în fenol şi de circa 94—95% în acetonă. Dat fiind însă capacitatea mare de prelucrare a instalaţiilor care produc fenol prin această metodă (de ordinul a zeci de mii de tone anual), distribuţia produşilor denumiţi secundari care se formează cu circa 5—7% randament capătă importanţă economică. Pe de altă parte, dintre produşii secundari (fenil-dimetil-carbinol, acetofenonă, metanol, α-metil-stiren, dimeri şi trimeri ai acestuia din urmă) α-metil-stirenul poate deveni obiectul principal al fabricaţiei, dată fiind utilizarea sa la fabricarea cauciucurilor sintetice, iar dimerii lui şi fenil-dimetil-carbinolul pot fi transformaţi şi ei în α-metil-stiren. În sfîrşit, acetofenona poate servi la fabricarea stirenului prin intermediul fenil-metil-carbinolului.

Realizarea unor randamente de peste 90% în fenol şi acetonă implică însă, pe lîngă controlul sever al conversiei în reactorul de oxidare, şi conducerea reacţiei de descompunere catalitică a hidroperoxidului de cumen în condiţii de temperatură (40—60°C) şi concentraţie a acidului care să evite conversiile mari în produşi de descompunere greu de valorificat („răşini").

Se utilizează soluţii de 3—10% acid sulfuric într-un amestec de fenol-acetonă în proporţii echimoleculare. În procedeele vechi discontinue se utilizau soluţii apoase de acid sulfuric 10% şi se lucra în autoclave plumbuite cu agitaţie interioară.

În ultimul timp s-au adoptat, la scară industrială, două soluţii tehnologice : fie utilizarea unor reactoare multitubulare care să asigure schimbul de căldură foarte rapid necesar, fie realizarea reacţiei de descompunere în prezenţa unei cantităţi de acetonă suficiente pentru a prelua căldura reacţiei, puternic exoterme, sub formă de căldură latentă de evaporare. Această din urmă soluţie permite evacuarea rapidă a unei cantităţi mari de căldură şi nu implică, în schimb, decît operaţii simple de condensare şi recirculare a acetonei utilizate în acest scop. În ambele cazuri se lucrează în sistem continuu.

Concentraţia hidroperoxidului în amestecul de reactanţi introdus la hidroliză este menţinută între 1 şi 3% pentru a evita o reacţie prea violentă.

Amestecul de reacţie obţinut la descompunerea hidroperoxidului în reactoare multitubulare are în medie următoarea compoziţie procentuală :

	%	p. f., °C
izopropil-benzen	76	152
acetonă	8	56
fenol	14	182
α-metil-stiren	1	165
acetofenonă	1	202

Fenolul și resturile acide sînt separate parțial prin extracție cu alcalii, iar restul componentelor prin distilare fracționată.

Recent s-a propus separarea componentelor acide cu schimbători de ioni.

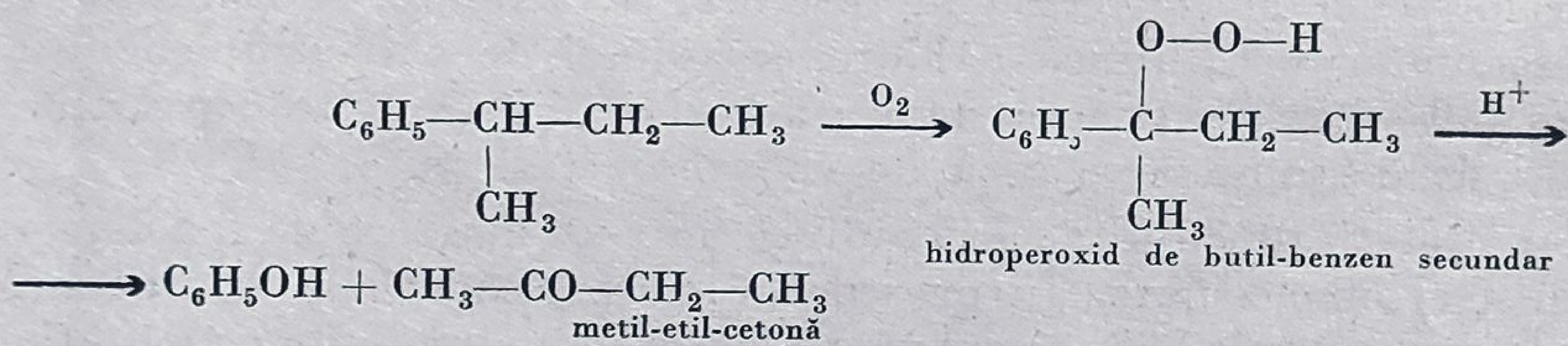
Pentru ca izopropil-benzenul recuperat să poată fi recirculat, este necesară purificarea sa de resturile de fenol, printr-o nouă spălare alcalică, și de α-metil-stiren printr-o hidrogenare catalitică selectivă în prezența nichelului.

Reziduul rămas după separarea izopropil-benzenului și α-metil-stirenului conține pe lîngă resturi α-metil-stiren, fenol, dimerul α-metil-stirenului, fenil-dimetil-carbinol, acetofenonă, rășini și polimeri de structură necunoscută. Dimerul α-metil-stirenului constituie o proporție mare din acest amestec și actualmente se fac eforturi mari pentru a găsi procedeul optim pentru a-l valorifica.

Se aplică de asemenea procedee de oxidare cu aer a cumenului în mediu anhidru în care, după datele din literatură[1], se lucrează cu conversii mai mici în etapa de oxidare.

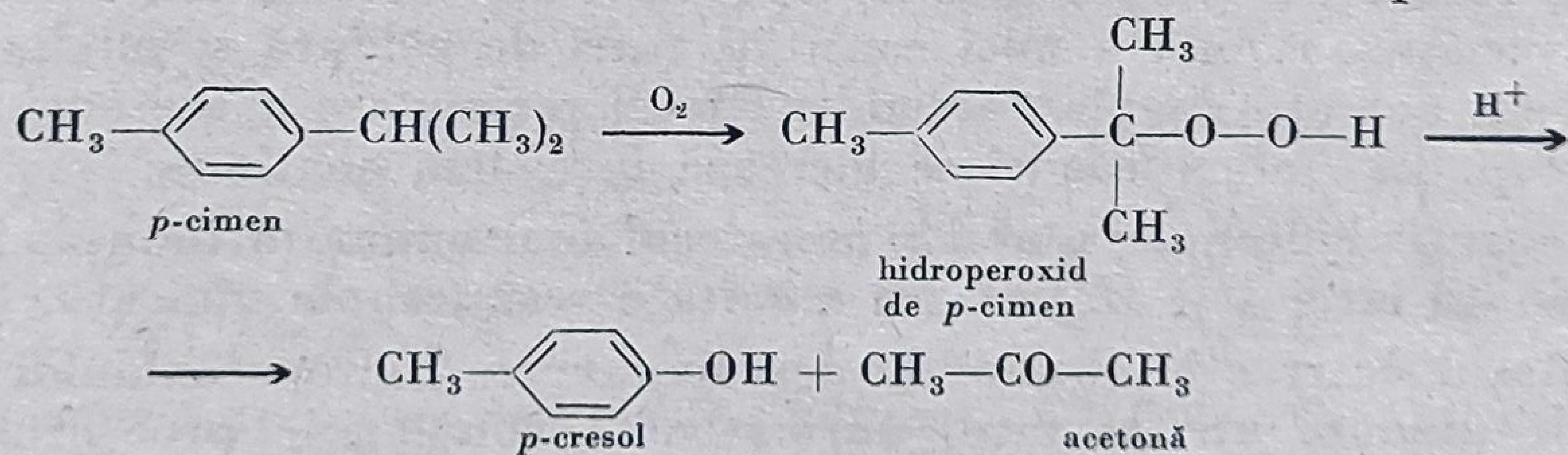
În alte procedee se urmărește fabricarea α-metil-stirenului prin descompunerea hidroperoxidului de cumen în mediu alcalin în fenil-dimetil-carbinol și deshidratarea acestuia în α-metil-stiren.

O reacție analogă celei de fabricare a fenolului și a acetonei din izopropil-benzen pare să fie în curs de aplicare și în scopul fabricării metil-etil-cetonei din secundar-butil-benzen



În felul acesta metil-etil-cetona necesară industriei petroliere (la deparafinare și la solventare) și industriei petrochimice (separări de hidrocarburi aromatice prin distilare azeotropă) va fi furnizată tot de industria petrochimică.

Există, de asemenea, perspectiva[2] fabricării pe această cale a unei serii întregi de hidroperoxizi (promotori) și de fenoli alchilați (inhibitori) utilizați în industria chimică și în industria petrochimică, ca, de exemplu :



Condițiile de lucru aplicate în principalele procedee industriale de oxidare a hidrocarburilor aromatice sînt enumerate în tabela 23.

---

[1] J. Fortuin, H. Waterman, Chem. Eng. Sci., nr. 2 (1953), p. 182.; Brennstoff, Chem., Wirtheheftsteil vol. 36 (1955), p. 3.

[2] P. Sergheev, Sbornik, Him. Nauk prom-st, SSSR (1957), p. 326; J. obscei himii, vol. 26 (1957), pp. 227, 3349; ibid. vol. 28 (1958), pp. 244, 2547; Sbornik, *Oxidarea hidrocarburilor*, Akad. Nauh SSSR (1959), p. 207.

8. HIDROXILAREA[1] HIDROCARBURILOR NESATURATE

Se pot obține compuși hidroxilați (alcooli, glicoli, trioli) din olefine, fie prin aplicarea unor reacții de hidroxilare directă, fie indirect, prin aplicarea unei succesiuni de reacții diferite.

Reacții de hidroxilare directă se pot realiza prin adiție de apă (reacții de „hidratare“) sau de grupe hidroxil în prezența unor catalizatori sau a unor agenți de oxidare.

Aplicarea unora din reacțiile de esterificare, halogenare, adiție de acid hipocloros, oxidare la „epoxizi“ urmate de reacții de hidroliză poate de asemenea duce la compuși hidroxilați. Procedeele din această ultimă categorie vor fi denumite procedee indirecte de hidroxilare.

Reacția de hidroxilare directă se aplică încă de mult timp și în cazul adiției apei la acetilenă (Cucerov, 1881) sau la alte hidrocarburi acetilenice.

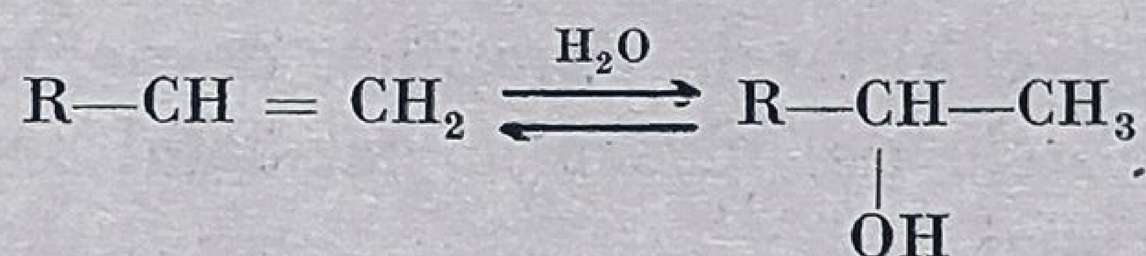
a. Termodinamica reacțiilor de adiție a apei la alchene

Reacțiile de hidroxilare directă a olefinelor prin adiție de apă după ecuația generală :

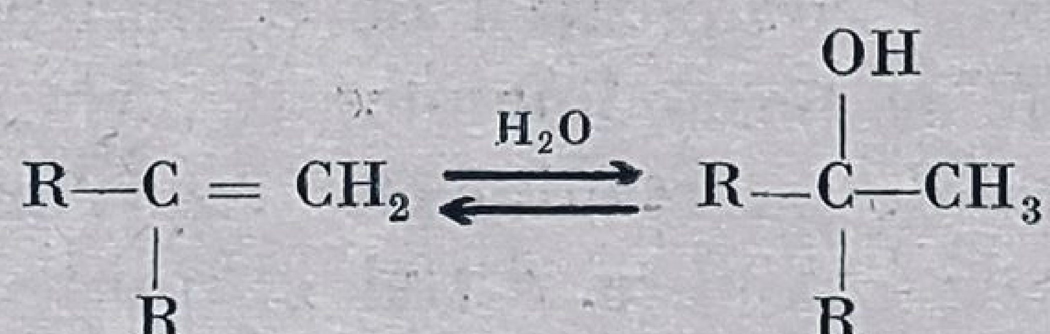


$$C_nH_{2n} + H_2O \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}\,OH$$

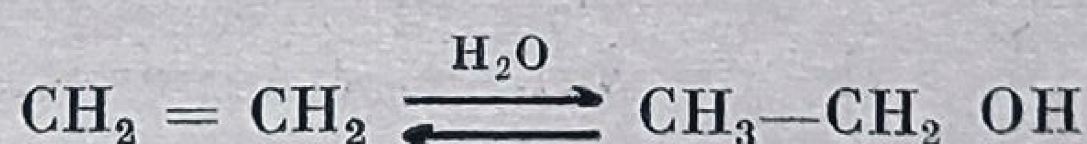
duc la formarea de alcooli secundari sau terțiari, în afară de cazul etenei, cînd se obține un alcool primar :



$$R{-}CH=CH_2 \xrightleftharpoons{H_2O} R{-}CH(OH){-}CH_3$$



$$R{-}C(R)=CH_2 \xrightleftharpoons{H_2O} R{-}C(OH)(R){-}CH_3$$



$$CH_2=CH_2 \xrightleftharpoons{H_2O} CH_3{-}CH_2\,OH$$

---

[1] În literatura tehnologică se utilizează pentru o parte din reacțiile din această categorie denumirea de reacții de hidratare directă sau indirectă. Termenul de hidratare este însă mult utilizat pentru reacții de coordinare sau de incluziune a moleculelor de apă în rețele cristaline și pentru reacțiile de hidratare a ionilor în soluție, reacții care nu duc la combinații covalente și nu întotdeauna la compuși chimici definiți. Pe de altă parte, metodele de fabricație a glicolilor prin hidroxilare directă, de exemplu, implică adiția a doi ioni hidroxili și nu a unei molecule de apă.

Este util să se precizeze în același timp și faptul că denumirea de reacții de hidroliză se aplică, în marea majoritate a cazurilor, reacțiilor în care se înlocuiește o grupă de atomi dintr-o ...leculă cu un rest hidroxil (reacții de dezlocuire). Există totuși și reacții de hidroliză a eterilor ...ici în care are loc numai adiția unei molecule de apă. Denumirea de reacții de hidroxilare ...izată pînă acum în literatura tehnologică corespunde mai exact procesului chimic și cuprinde ...e metodele aplicate industrial.

Toate reacţiile de acest tip sînt exoterme şi reversibile. Termodinamica lor a fost mult studiată în ultimii ani[1], în special în cazul etenei, datorită excepţionalei importanţe industriale pe care o are la fabricarea alcoolului etilic pe această cale.

Din această cauză, cît şi datorită faptului că aplicarea industrială a acestui procedeu constituie unul din cele mai reprezentative exemple de utilizare eficace a datelor termodinamice, discutarea acestora se va face în acest caz mai pe larg.

Într-un mare număr din aceste lucrări s-a determinat experimental compoziţia de echilibru pentru reacţia de adiţie a apei în faza gazoasă la etenă şi la propenă, în prezenţa unor catalizatori lichizi sau solizi cu caracter acid (acid sulfuric, fosforic, fosfaţi acizi de mangan sau de cadmiu, oxizi metalici şi,mai cu seamă, oxid de wolfram pe suporturi inerte).

Cea mai mare parte din experienţe au fost realizate la presiuni ridicate (între 50 şi 300 at) şi temperaturi între 100 şi 400°C, condiţii în care alcoolii formaţi se află şi într-un echilibru de faze vapori-lichid.

Dacă se ţine seama deci de sistemul de faze în care alcoolii formaţi pot exista, în condiţiile reacţiei, cît şi de starea de agregare a catalizatorului, se constată că reacţiile de mai sus au fost realizate în sisteme eterogene gaz-lichid sau gaz-lichid-solid. Datele termodinamice privind echilibrele chimice în fază gazoasă sînt utilizabile pentru un calcul exact al compoziţiilor numai dacă se cunosc şi echilibrele de fază ale componenţilor din sistem.

De asemenea, ar trebui luate în consideraţie şi echilibrele reacţiilor de esterificare ce pot avea loc intermediar — în cazul utilizării acizilor concentraţi drept catalizatori — cît şi echilibrele reacţiilor de polimerizare ce pot avea loc paralel şi, în fine, echilibrele de adsorbţie gaz-solid sau lichid-solid, în cazul utilizării catalizatorilor solizi.

Pe de altă parte, calculul compoziţiei de echilibru în reacţia de adiţie a apei la etenă, pe baza datelor termodinamice determinate pe cale spectrală, a dus la rezultate comparabile cu rezultatele experimentale (A. Vvedenski).

În consecinţă, datele de echilibru astfel obţinute constituie totuşi date de orientare preţioase pentru evaluarea compoziţiei de echilibru termodinamic posibilă într-o anumită zonă de presiuni şi temperaturi.

S-au stabilit[2], pe baza datelor experimentale, ecuaţii reprezentînd variaţia constantei de echilibru K_p cu temperatura (tabela 24) pentru reacţiile de adiţie a apei la olefinele C_2 — C_4 de tipul :



$$C_n H_{2n} \text{ (gaz)} + H_2O \text{ (gaz)} \rightleftharpoons \text{Alcool (gaz)}.$$

[1] A. Vvedenski, *Calculul termodinamic al proceselor chimice*, cap. XIV, Moscova (1949), p. 38. În această lucrare se discută critic şi o mare parte din lucrările publicate la acea dată.

[2] Stanley, Youell, Dymock, J. Soc. Chem. Ind., vol. 53 (1934), p. 205 T. S-a lucrat la presiunea atmosferică, temperaturi între 145 şi 250°C, în prezenţa fosfatului acid de mangan drept catalizator.

Tabela 24

Variația constantei de echilibru cu temperatura pentru reacțiile de adiție a apei la olefinele C_2—C_4

Reacția	Δ H kcal/mol	log K_p
$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3—CH_2OH$	— 9,6	$\frac{2\,100}{T} - 6,195$
$CH_3—CH = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3—CH(OH)—CH_3$	— 9	$\frac{1\,950}{T} - 6,06$
$CH_3—CH_2—CH = CH_2 \xrightarrow{H_2O}$; $CH_3—CH = CH—CH_3 \xrightarrow{H_2O}$ $\longrightarrow CH_3—CH_2—CH(OH)—CH_3$	— 8,4	$\frac{1\,845}{T} - 6,39$
$CH_3—C(CH_3) = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3—C(OH)(CH_3)—CH_3$	— 9	

Variația constantei de echilibru cu temperatura pentru aceste reacții este dată, conform relațiilor din tabela 24, în figura 70.

Din examinarea datelor de mai sus se constată că reacția de adiție a apei la olefine este realizabilă din punct de vedere termodinamic la temperaturi cu atît mai joase, cu cît crește numărul de atomi de carbon ai olefinei.

Se cunosc și alte relații de calcul al compozițiilor de echilibru în aceste reacții, stabilite de asemenea pe baza unor date experimentale obținute, însă în alte condiții de lucru[1].

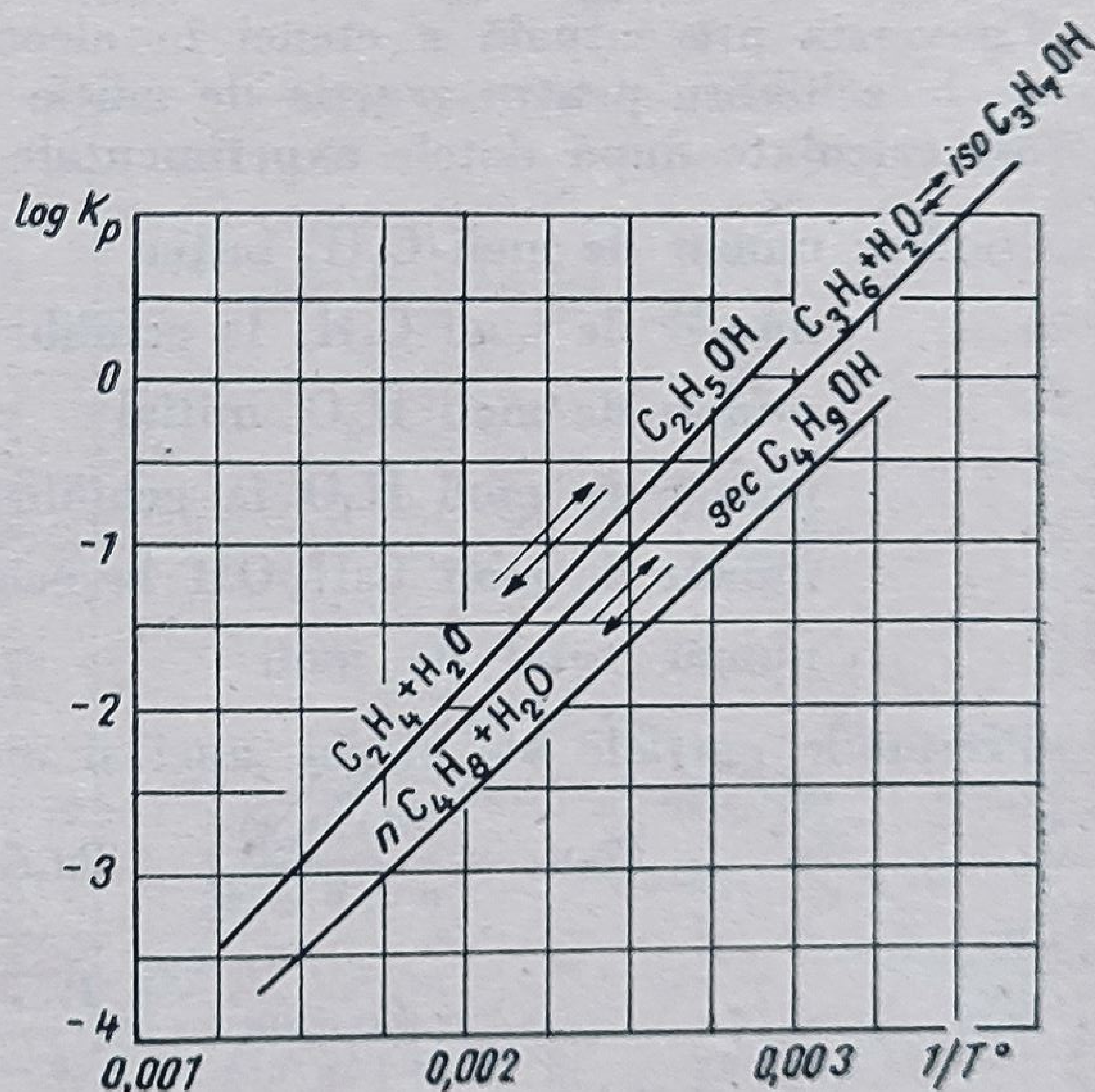


Fig. 70. Variația constantei de echilibru cu temperatura pentru reacțiile de hidratare a etenei, propenei și butenei normale.

---

[1] S a n d e r s, D o d g e, Ind. Eng. Chem., vol. 26 (1934), p. 208. B l i s s, D o d g e, Ind. Eng. Chem., vol. 29 (1937), p. 19. În aceste lucrări s-au utilizat drept catalizatori $AlCl_3$, H_2SO_4, WO_3 la temperaturi între 170 și 380°C și presiuni pînă la 300 at. J. M ü l l e r, H. W a t e r m a n, Genie Chim. nr. 6 (1957), pp. 103, 173; M. D a l i n, Him. Nauk prom-st. SSSR, 1 (1956), p. 259.

În toate cazurile s-a constatat desigur că temperaturile joase și presiunile ridicate favorizează conversia în alcool, în concordanță cu caracterul exoterm al reacțiilor și cu faptul că acestea au loc cu micșorarea numărului de moli.

Valorile constantei de echilibru a reacției de adiție a apei la etenă la diferite temperaturi și la diferite presiuni au fost calculate de A. Vvedenski și Feldman și sînt date în tabela 25.

Tabela 25

Constantele K_p la diferite presiuni pentru reacția
$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows C_2H_5OH(g)$
(calculate de Vvedenski și Feldman)

t°C	K_p				
	50 at	80 at	100 at	150 at	200 at
150	0,0717	0,0782	0,0835	0,0964	0,1123
200	0,0200	0,0204	0,0223	0,0245	0,0281
250	0,00718	0,00734	0,00760	0,00851	0,00910
300	0,00293	0,00296	0,00309	0,00335	0,00348
350	0,00138	0,00141	0,00147	0,00153	0,00157
400	0,000775	0,000775	0,000808	0,000826	0,000826

Conversia procentuală a etenei în alcool și compoziția amestecului de reacție la echilibru pentru reacția de adiție a apei la etenă în fază gazoasă au fost calculate după datele experimentale în modul următor:

S-au notat: număr de moli C_2H_4 inițial a
număr de moli C_2H_4 la echilibru $a - x$
număr de moli H_2O inițial b
număr de moli H_2O la echilibru $b - x$
număr de moli C_2H_5OH la echilibru x
număr total de moli $\Sigma N = a + b - x$.

Presiunile parțiale ale etenei, apei și alcoolului sînt date de relațiile:

$$p_{C_2H_4} = \frac{P(a-x)}{a+b-x}; \qquad p_{H_2O} = \frac{P(b-x)}{a+b-x};$$

$$p_{C_2H_5OH} = \frac{P \cdot x}{a+b-x},$$

(P fiind presiunea totală în sistem).

Constanta de echilibru K_p va fi:

$$K_p = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x(a+b-x)}{P(a-x)(b-x)},$$

În toate cazurile s-a constatat desigur că temperaturile joase și presiunile ridicate favorizează conversia în alcool, în concordanță cu caracterul exoterm al reacțiilor și cu faptul că acestea au loc cu micșorarea numărului de moli.

Valorile constantei de echilibru a reacției de adiție a apei la etenă la diferite temperaturi și la diferite presiuni au fost calculate de A. Vvedenski și Feldman și sînt date în tabela 25.

Tabela 25

Constantele K_p la diferite presiuni pentru reacția
$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftarrows C_2H_5OH(g)$
(calculate de Vvedenski și Feldman)

t°C	K_p				
	50 at	80 at	100 at	150 at	200 at
150	0,0717	0,0782	0,0835	0,0964	0,1123
200	0,0200	0,0204	0,0223	0,0245	0,0281
250	0,00718	0,00734	0,00760	0,00851	0,00910
300	0,00293	0,00296	0,00309	0,00335	0,00348
350	0,00138	0,00141	0,00147	0,00153	0,00157
400	0,000775	0,000775	0,000808	0,000826	0,000826

Conversia procentuală a etenei în alcool și compoziția amestecului de reacție la echilibru pentru reacția de adiție a apei la etenă în fază gazoasă au fost calculate după datele experimentale în modul următor:

S-au notat: număr de moli C_2H_4 inițial a
număr de moli C_2H_4 la echilibru $a - x$
număr de moli H_2O inițial b
număr de moli H_2O la echilibru $b - x$
număr de moli C_2H_5OH la echilibru x
număr total de moli $\Sigma N = a + b - x$.

Presiunile parțiale ale etenei, apei și alcoolului sînt date de relațiile:

$$p_{C_2H_4} = \frac{P(a-x)}{a+b-x}; \quad p_{H_2O} = \frac{P(b-x)}{a+b-x};$$

$$p_{C_2H_5OH} = \frac{P \cdot x}{a+b-x},$$

(P fiind presiunea totală în sistem).

Constanta de echilibru K_p va fi:

$$K_p = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{C_2H_4} \cdot p_{H_2O}} = \frac{x(a+b-x)}{P(a-x)(b-x)},$$

de unde x este dat de relaţia :

$$x = \frac{(a+b)(PK_p+1) \pm \sqrt{(a+b)^2 (PK_p+1)^2 - 4(PK_p+1) \cdot PK_p \cdot ab}}{2(PK_p+1)}$$

(Una din cele două soluţii ale acestei ecuaţii nu are semnificaţie fizică.)

Conţinutul de alcool în procente molare în amestecul de echilibru y va fi :

$$y = \frac{x \cdot 100}{a+b-x},$$

iar conversia etenei în alcool în procente molare α va fi :

$$\alpha = \frac{x \cdot 100}{a} = \frac{100(a+b)y}{a(100+y)};$$

conţinutul procentual — în greutate — în alcool (notat cu z) al amestecului de apă şi produşi de reacţie rezultat prin condensare va fi dat de relaţia :

$$z = \frac{46 \cdot x \cdot 100}{18(b-x) + 46 \cdot x} = \frac{46 \cdot x \cdot 100}{18b + 28 \cdot x}.$$

(În această relaţie, valorile 18 şi 46 reprezintă, respectiv, greutăţile moleculare ale apei şi alcoolului.)

Variaţia conţinutului procentual molar de alcool în amestecul de reacţie la echilibru şi variaţia conversiei procentuale — notată cu α — a etenei în alcool, în funcţie de raportul H_2O/C_2H_4 iniţial este dată de graficul din figura 71 pentru presiuni între 50 şi 100 at şi la temperatura de 250°C.

În aceste condiţii, conversia etenei în alcool variază între 14 şi 25%.

La temperaturi peste 300°C conversia scade foarte mult şi procedeul nu mai poate fi aplicat în scopuri practice preparative decît la presiuni foarte ridicate, peste 100 at. Faptul acesta rezultă clar din examinarea graficului din figura 72, în care se reprezintă variaţia conversiei procentuale în alcool cu temperatura, la presiuni de 50 şi 200 at.

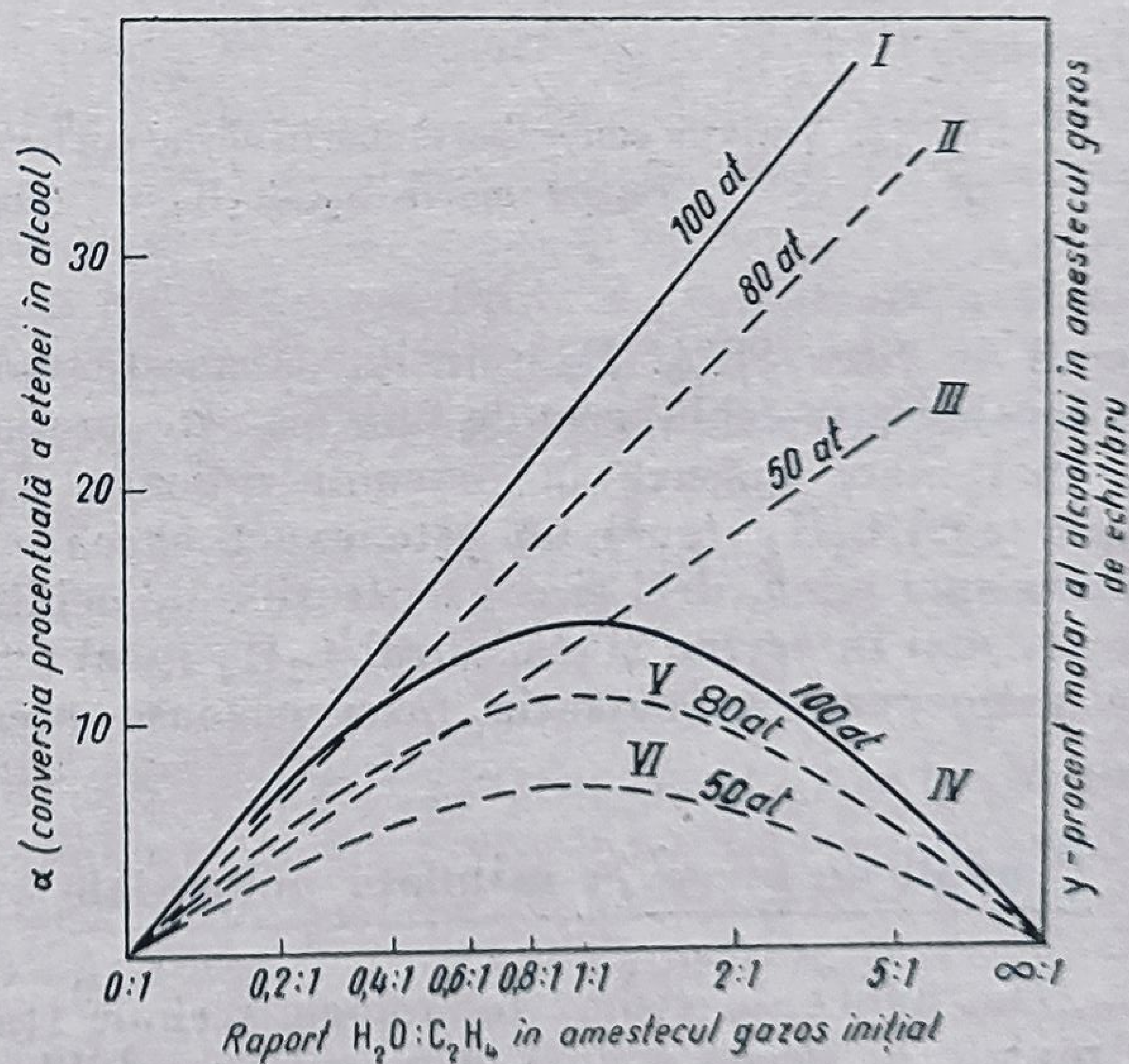


Fig. 71. Variaţia conţinutului de alcool în procente molare (γ) în amestecul de echilibru, şi a conversiei procentuale de etenă (α) în alcool la presiune de 100, 80, 50 at şi temperatura de 250°C în funcţie de raportul H_2O/C_2H_4 în amestecul iniţial de gaze.

de unde x este dat de relația :

$$x = \frac{(a+b)(PK_p+1) \pm \sqrt{(a+b)^2 (PK_p+1)^2 - 4(PK_p+1) \cdot PK_p \cdot ab}}{2(PK_p+1)}$$

(Una din cele două soluții ale acestei ecuații nu are semnificație fizică.)

Conținutul de alcool în procente molare în amestecul de echilibru y va fi :

$$y = \frac{x \cdot 100}{a + b - x},$$

iar conversia etenei în alcool în procente molare α va fi :

$$\alpha = \frac{x \cdot 100}{a} = \frac{100\,(a+b)\,y}{a\,(100+y)};$$

conținutul procentual — în greutate — în alcool (notat cu z) al amestecului de apă și produși de reacție rezultat prin condensare va fi dat de relația :

$$z = \frac{46 \cdot x \cdot 100}{18\,(b-x) + 46 \cdot x} = \frac{46 \cdot x \cdot 100}{18\,b + 28 \cdot x}.$$

(În această relație, valorile 18 și 46 reprezintă, respectiv, greutățile moleculare ale apei și alcoolului.)

Variația conținutului procentual molar de alcool în amestecul de reacție la echilibru și variația conversiei procentuale — notată cu α — a etenei în alcool, în funcție de raportul H_2O/C_2H_4 inițial este dată de graficul din figura 71 pentru presiuni între 50 și 100 at și la temperatura de 250°C.

În aceste condiții, conversia etenei în alcool variază între 14 și 25%.

La temperaturi peste 300°C conversia scade foarte mult și procedeul nu mai poate fi aplicat în scopuri practice preparative decît la presiuni foarte ridicate, peste 100 at. Faptul acesta rezultă clar din examinarea graficului din figura 72, în care se reprezintă variația conversiei procentuale în alcool cu temperatura, la presiuni de 50 și 200 at.

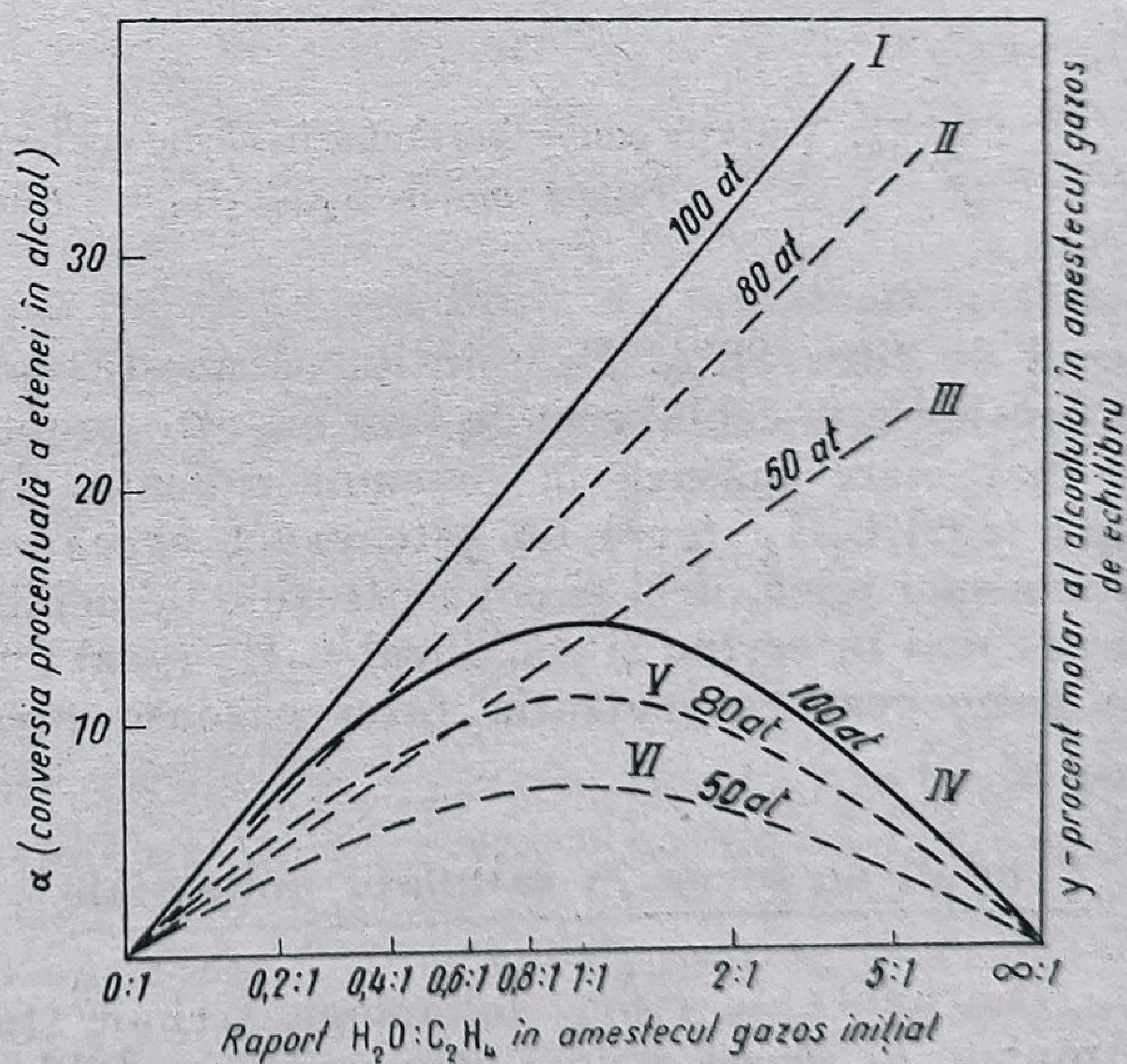


Fig. 71. Variația conținutului de alcool în procente molare (γ) în amestecul de echilibru, și a conversiei procentuale de etenă (α) în alcool la presiune de 100, 80, 50 at și temperatura de 250°C în funcție de raportul H_2O/C_2H_4 în amestecul inițial de gaze.

Din datele de echilibru la presiunea atmosferică rezultă că la 150°C se pot obține conversii în alcool de maximum 0,4%, pe cînd la 50 at și la aceeași temperatură se pot obține conversii de circa 53%, iar la 200 at — con-

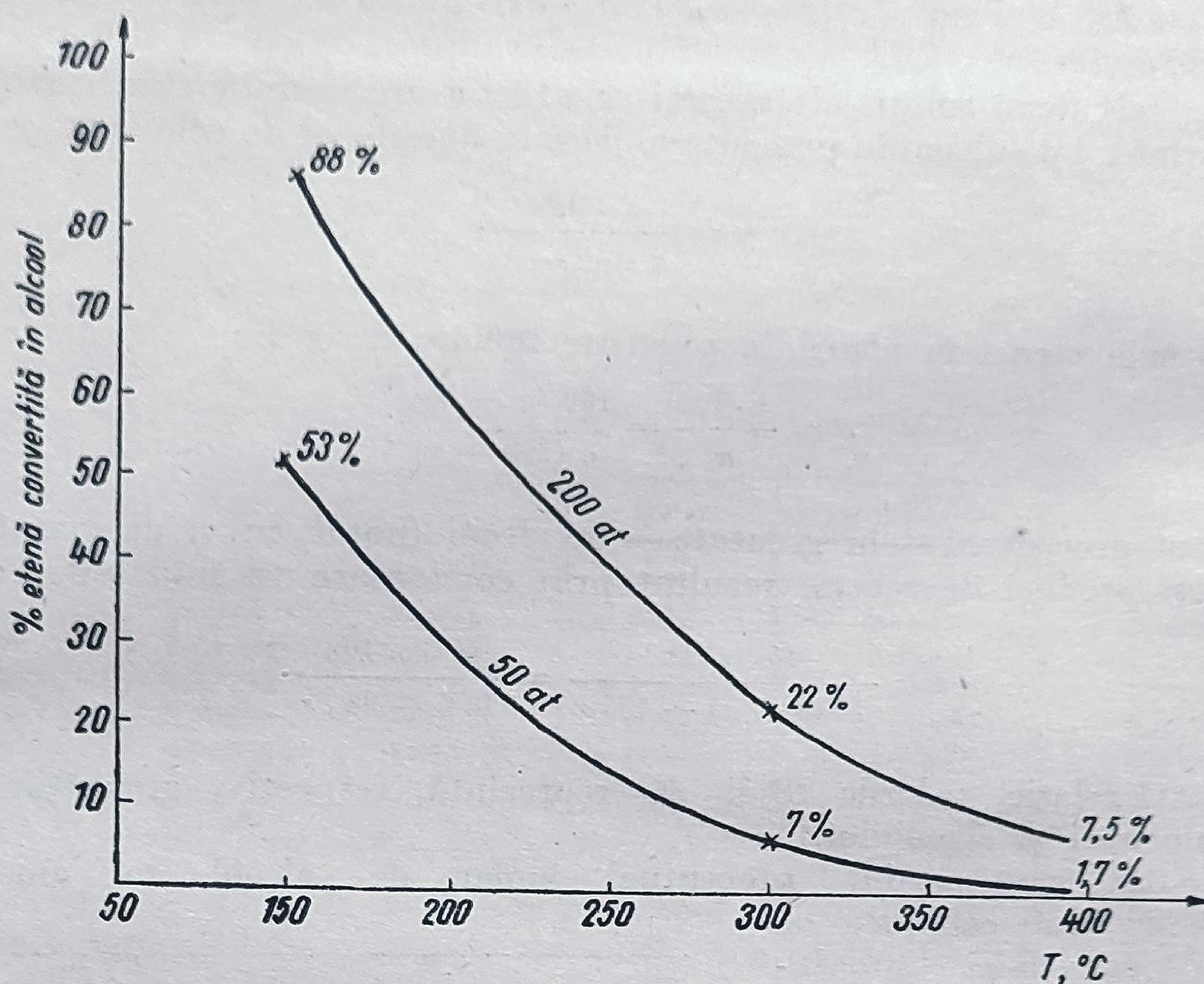


Fig. 72. Variația conversiei etenei în alcool cu temperatura pentru 50 și 200 at și raport molar $H_2O/C_2H_4 = 1$ (după Vvedenski).

versii de circa 88%. Reamintim că aceste valori sînt calculate fără a se lua în considerație echilibrele de faze or, este probabil că acestea intervin în calcul în mai mare măsură la presiuni ridicate. Într-adevăr, valoarea raportului H_2O (gaz)/C_2H_4 (gaz) nu este exact aceea utilizată în calculul echilibrului, ci una mai mică, deci și concentrațiile de echilibru vor fi mai mici. Pe de altă parte, mai intervine și echilibrul C_2H_4 (gaz) $\rightleftarrows$ C_2H_4 (dizolvat), care schimbă, de asemenea, concentrația fazei gazoase presupusă inițial.

b. Condiții de lucru în instalații industriale

Din punct de vedere tehnologic trebuie stabilit dacă atingerea unei valori apropiate de aceea a unei conversii de echilibru favorabile formării alcoolului se poate realiza într-un timp scurt pentru o aplicare industrială economică. O mare parte din lucrările experimentale publicate nu conțin date cinetice comparabile între ele, întrucît nu au fost executate în condiții de temperatură și presiune — determinante pentru echilibru — analoge.

În general, la temperaturi joase, la care conversiile de echilibru termodinamice sînt favorabile, de exemplu la 150°C, ca în cazul precedent, viteza de reacţie este prea mică pentru aplicaţii industriale, iar la temperaturi ridicate, la care viteza ar fi suficientă, conversiile termodinamic posibile sînt prea mici, de exemplu la 300°C în cazul discutat mai sus.

Raportul K_p exp. / $K_{p\text{termod.}}$ este la temperaturi joase mult mai mic decît unitatea, datorită factorilor cinetici, iar la temperaturi ridicate are valori mai apropiate de unitate, însă valoarea absolută a constantei de echilibru este mică.

În unele procedee industriale descrise[1] în literatură se indică realizarea unor conversii de circa 4—8% etenă în alcool, ceea ce poate reprezenta în jurul a 50—80% din conversia termodinamic posibilă la temperaturile şi presiunile utilizate.

O conversie redusă impune un raport de recirculare mare şi deci un consum mare de energie de comprimare. Un exces foarte mare de apă, care ar permite deplasarea echilibrului către formarea alcoolului, are inconvenientul consumului unei cantităţi mari de căldură pentru evaporare şi, în plus, ar impune separarea alcoolului din soluţii apoase foarte diluate.

Este de asemenea necesară utilizarea de etenă concentrată (peste 97%) pentru a nu diminua viteza de reacţie şi a evita acumularea în proporţii mari de gaz inert în etena recirculată.

În literatură sînt descrise două procedee aplicate industrial : într-unul[2] se utilizează un catalizator de trioxid de wolfram şi oxid de zinc pe un suport de silicagel şi se lucrează la circa 300°C şi 300 at, iar în celălalt[3] se utilizează drept catalizator acid fosforic pe un suport inert şi se lucrează tot la temperaturi în jurul a 300°C, dar la presiuni ceva mai joase, în jurul a 70 at.

Pe catalizatorii de oxid de wolfram s-a determinat[4], la circa 300°C, o energie de activare de circa 80 kcal/mol.

Pentru acelaşi catalizator, se indică în condiţiile de temperatură şi presiune arătate o producţie de 0,04 l etanol/h/l catalizator, pe cînd în procedeele care utilizează acid fosforic se indică o producţie mult mai mare, de circa 0,17 l etanol/h/l catalizator.

c. Cinetica reacţiei

Ecuaţia cinetică stabilită de unii autori [5] pentru această reacţie în prezenţa catalizatorilor solizi de oxid de wolfram arată un proces de cataliză la suprafaţă, fără adsorbţie selectivă de apă sau de etenă şi fără fenomene de inhibare a reacţiei, datorită adsorbţiei etanolului rezultat în reacţie.

---

[1] J. Müller, H. Waterman, Brennstoff Chem., nr. 21/22 (1957), p. 321.
[2] FIAT, 968.
[3] I. Sainski, A. Faighin, J. vses. him. ob. im. D. Mendeleeva, SSSR, nr. 1 (1961), p. 63.
[4] C. Mocee, C. Bonilla, Chem. Eng. Progr., vol. 8 (1954), p. 385.
[5] C. Macee, C. Bonilla, ibidem.

d. **Adiţia apei la alchenele C_3—C_4**

Aşa cum se vede din graficele reprezentînd variaţia constantei de echilibru K_p cu temperatura şi variaţia lui $\triangle Z^0$ cu temperatura pentru reacţiile de adiţie a apei la propenă şi la butene, aceste reacţii sînt realizabile din punct de vedere termodinamic la temperaturi mai joase decît reacţia de adiţie a apei la etenă.

La presiunea atmosferică şi la temperatura de 150°C conversiile de echilibru sînt reduse : 0,2 % pentru reacţia de adiţie a apei la propenă şi circa 0,03% pentru reacţia de adiţie a apei la cele 1- şi 2-butene.

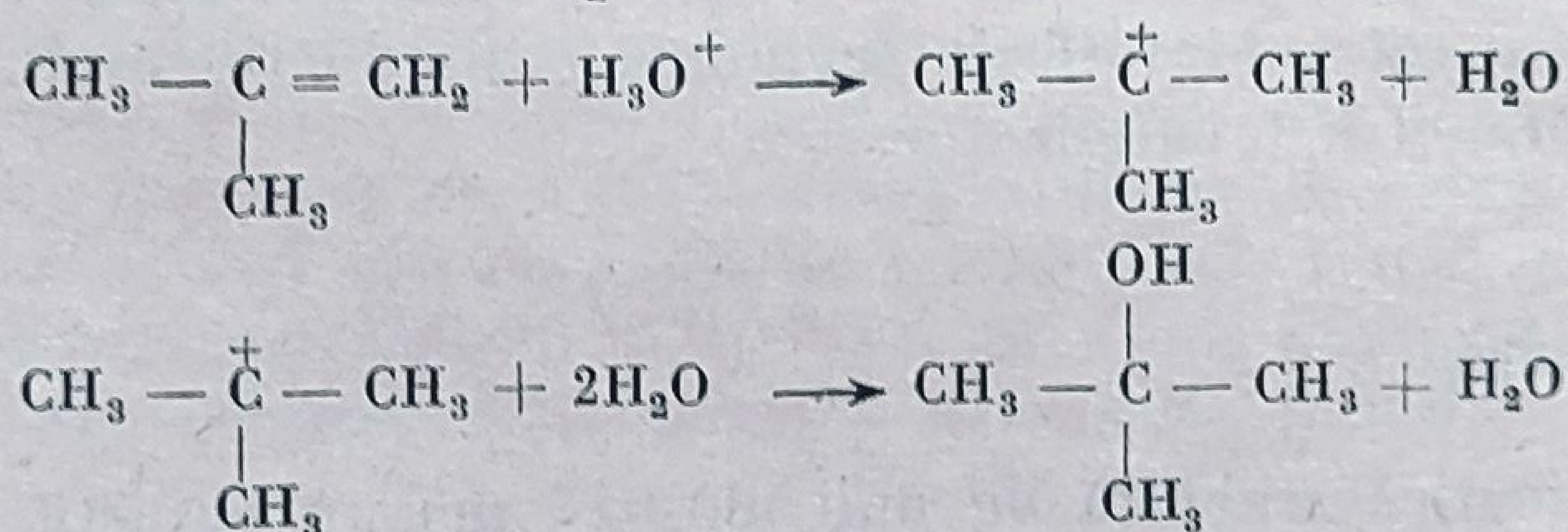
Viteza reacţiilor este însă mai mare decît în cazul etenei şi în instalaţiile industriale se lucrează[1], în cazul propenei, la temperaturi ceva mai joase (230—240°C) şi presiuni între 200 şi 250 at. cu raporturi H_2O/C_3H_6 (de circa 5—10/1) în prezenţa aceluiaşi tip de catalizator ca şi în cazul etenei (oxizi de wolfram cu oxid de zinc pe suporturi inerte).

În general, viteza reacţiilor de adiţie a apei la olefinele C_2—C_4 creşte, în condiţii identice, cu greutatea moleculară a olefinei. La greutăţi moleculare identice, structura mai mult sau mai puţin ramificată a olefinei determină viteze de reacţii mai mari, ca, de exemplu, în cazul izobutenei care adiţionează apă cu viteze apreciabil mai mari decît 1- sau 2-butenele liniare. În schimb, şi viteza celorlalte reacţii nedorite este mai mare.

Conversiile pe trecere sînt de asemenea apreciabil mai mari decît în cazul etenei şi ating circa 50%, iar randamentele — circa 95%. Faptul acesta se poate datori şi unei proporţii mult mai mari de reactanţi în fază lichidă în cazul propenei şi alcoolului izopropilic, ceea ce favorizează conversia în alcool.

Procedee analoge se aplică şi în cazul butenelor.

În cazul izobutenei, adiţia apei se poate realiza în soluţii apoase diluate de acizi tari (HCl, HBr) la temperatura camerei şi în absenţa vreunui alt catalizator. Determinările cinetice au arătat că viteza reacţiei de adiţie a apei la izobutenă este proporţională cu concentraţia protonilor din soluţie şi deci are loc prin următorul mecanism[2] care implică formarea unor carbocationi intermediari :



Întreaga producţie de alcool butilic terţiar se obţine prin acest procedeu.

---

[1] J. Müller, H. Waterman, Brennstoff Chem., vol. 38 (1957), p. 357; FIAT, 968; F. Qumge, O. Bonkowski, G. Hofman, Brennstoff Chem., vol. 34 (1953), pp. 330; BIOS 131; *idem* 22.

[2] J. Levy, L. Hammet, J Am Chem. Soc., vol. 75 (1953), p. 1253; R. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc. (1952, p. 3372; J. Vlark, G. Williams, J. Am. Chem. Soc. (1957), p. 4218; V. Pigulevski, L. Ioanesova, J. prikladnot himii, SSSR, vol. XXXII, nr. 12 (1959), p. 2759.

Modul de formare a acestui carbocation intermediar face încă obiectul unor interpretări diferite.

d. Adiția apei la alchenele C_3—C_4

Așa cum se vede din graficele reprezentînd variația constantei de echilibru K_p cu temperatura și variația lui $\triangle Z°$ cu temperatura pentru reacțiile de adiție a apei la propenă și la butene, aceste reacții sînt realizabile din punct de vedere termodinamic la temperaturi mai joase decît reacția de adiție a apei la etenă.

La presiunea atmosferică și la temperatura de 150°C conversiile de echilibru sînt reduse: 0,2 % pentru reacția de adiție a apei la propenă și circa 0,03% pentru reacția de adiție a apei la cele 1- și 2-butene.

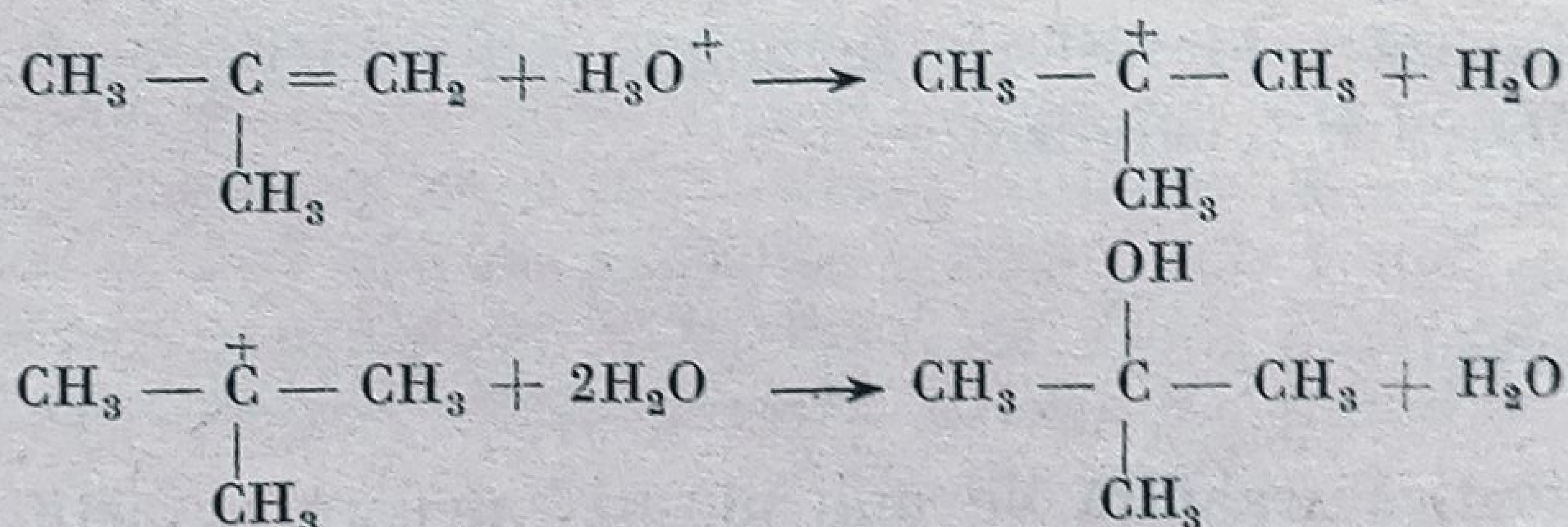
Viteza reacțiilor este însă mai mare decît în cazul etenei și în instalațiile industriale se lucrează[1], în cazul propenei, la temperaturi ceva mai joase (230—240°C) și presiuni între 200 și 250 at. cu raporturi H_2O/C_3H_6 (de circa 5—10/1) în prezența aceluiași tip de catalizator ca și în cazul etenei (oxizi de wolfram cu oxid de zinc pe suporturi inerte).

În general, viteza reacțiilor de adiție a apei la olefinele C_2—C_4 crește, în condiții identice, cu greutatea moleculară a olefinei. La greutăți moleculare identice, structura mai mult sau mai puțin ramificată a olefinei determină viteze de reacții mai mari, ca, de exemplu, în cazul izobutenei care adiționează apă cu viteze apreciabil mai mari decît 1- sau 2-butenele liniare. În schimb, și viteza celorlalte reacții nedorite este mai mare.

Conversiile pe trecere sînt de asemenea apreciabil mai mari decît în cazul etenei și ating circa 50%, iar randamentele — circa 95%. Faptul acesta se poate datori și unei proporții mult mai mari de reactanți în fază lichidă în cazul propenei și alcoolului izopropilic, ceea ce favorizează conversia în alcool.

Procedee analoge se aplică și în cazul butenelor.

În cazul izobutenei, adiția apei se poate realiza în soluții apoase diluate de acizi tari (HCl, HBr) la temperatura camerei și în absența vreunui alt catalizator. Determinările cinetice au arătat că viteza reacției de adiție a apei la izobutenă este proporțională cu concentrația protonilor din soluție și deci are loc prin următorul mecanism[2] care implică formarea unor carbocationi intermediari:



Întreaga producție de alcool butilic terțiar se obține prin acest procedeu.

---

[1] J. Müller, H. Waterman, Brennstoff Chem., vol. 38 (1957), p. 357; FIAT, 968; F. Qumge, O. Bonkowski, G. Hofman, Brennstoff Chem., vol. 34 (1953), pp. 330; BIOS 131; *idem* 22.

[2] J. Levy, L. Hammet, J Am Chem. Soc., vol. 75 (1953), p. 1253; R. Taft Jr., J. Am. Chem. Soc. (1952, p. 3372; J. Vlark, G. Williams, J. Am. Chem. Soc. (1957), p. 4218; V. Pigulevski, L. Ioanesova, J. prikladnot himii, SSSR, vol. XXXII, nr. 12 (1959), p. 2759.

Modul de formare a acestui carbocation intermediar face încă obiectul unor interpretări diferite.

9. FABRICAREA ALCOOLILOR C_2—C_4 PRIN PROCEDEE INDIRECTE

Cele mai cunoscute procedee din această categorie se bazează pe reacția de adiție a acidului sulfuric la olefine, studiată încă din secolul trecut de Butlerov, reacție care conduce la mono- sau di-esteri sulfurici, care sînt apoi hidrolizați în alcoolii respectivi.

Economia aplicării acestor procedee indirecte față de economia aplicării procedeelor de adiție directă a apei este încă discutată în contradictoriu[1] și se cunosc încă astăzi numeroase instalații care aplică procedeele indirecte.

Termodinamica reacției de adiție a acidului sulfuric la olefine a fost recent studiată[2] și a dus la constatarea că valoarea constantei de echilibru este, în condiții identice, apropiată pentru olefinele inferioare normale și că între 0 și 40°C această valoare este (exprimată în concentrații) de circa 5.

a. Cinetica reacției

Cinetica acestor reacții a făcut, de asemenea, obiectul unei serii de cercetări în care s-au pus în evidență diferențele apreciabile dintre vitezele reacțiilor de adiție a acidului sulfuric la olefinele C_2—C_4.

Distribuția produșilor de reacție este funcție de natura olefinei, de concentrația acidului și, bineînțeles, de celelalte variabile (temperatura, presiunea etc.).

Principalele reacții ce trebuie luate în considerație — atît din punctul de vedere al conversiei de echilibru termodinamic cît și din punct de vedere cinetic — sînt:

— adiția acidului la olefină:



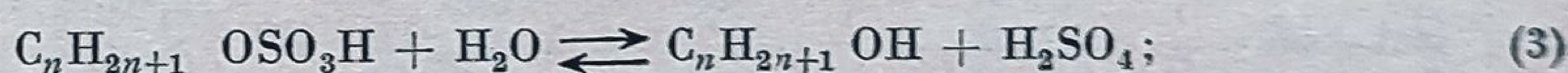
$$C_nH_{2n} + H_2SO_4 \rightleftarrows C_nH_{2n+1}\ OSO_3H; \qquad (1)$$

— adiția apei la olefină cu formarea de alcool:



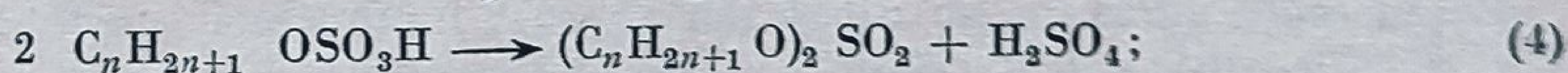
$$C_nH_{2n} + H_2O \rightleftarrows C_nH_{2n+1}\ OH; \qquad (2)$$

— hidroliza esterului acid:



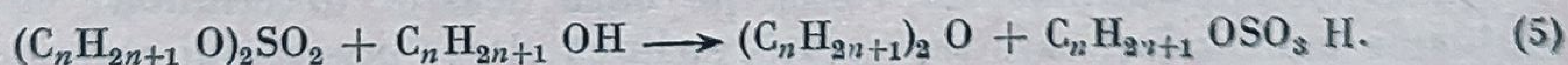
$$C_nH_{2n+1}\ OSO_3H + H_2O \rightleftarrows C_nH_{2n+1}\ OH + H_2SO_4; \qquad (3)$$

— formarea dialchilsulfatului prin disproporționare:



$$2\ C_nH_{2n+1}\ OSO_3H \longrightarrow (C_nH_{2n+1}\ O)_2\ SO_2 + H_2SO_4; \qquad (4)$$

— formarea eterului:



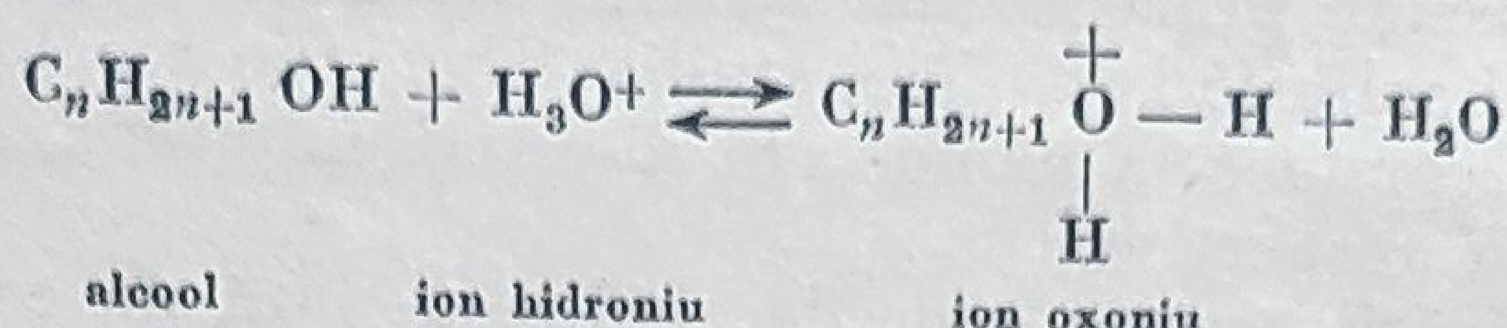
$$(C_nH_{2n+1}\ O)_2SO_2 + C_nH_{2n+1}\ OH \longrightarrow (C_nH_{2n+1})_2\ O + C_nH_{2n+1}\ OSO_3\ H. \qquad (5)$$

Concentrația acidului este un factor determinant în deplasarea echilibrelor reprezentate prin aceste reacții: într-adevăr, la concentrații mici de acid, echilibrul reacției de hidroliză a esterului acid (3) este deplasat către formarea alcoolului.

---

[1] A. Dalin, Him. Nauk prom-st, SSSR, nr. 1 (1957), p. 259.
[2] H. Hellin, Bull. Soc. Chim. France (1957), p. 386;
A. Tian, ibid. 5 série (1950), p. 1223.

Repartiția protonilor între cele două componente care joacă în acest caz rolul de bază (H_2O și C_nH_{2n+1} OH) este determinată de echilibrul reacției:



$$C_nH_{2n+1}OH + H_3O^+ \rightleftarrows C_nH_{2n+1}\overset{+}{O}(H)—H + H_2O$$

alcool — ion hidroniu — ion oxoniu

și în acest caz, la concentrații mici de acid, echilibrul este deplasat către formarea alcoolului.

Mai importante din punct de vedere tehnologic sînt datele din literatură în care s-a determinat cantitatea de olefină care reacționează în unitatea de timp cu unitatea de volum acid sulfuric de o anumită concentrație, în condiții în care contactarea între faze, prin agitare, este atît de eficace, încît viteza transferului de masă nu limitează viteza procesului chimic[1].

S-a putut constata astfel că între viteza acestor reacții și presiunea parțială a olefinei există o proporționalitate directă pînă aproape de presiunea de lichefiere a olefinei pentru concentrații foarte diferite de acid sulfuric.

Nu s-au putut stabili relații cantitative între viteza acestor reacții și concentrația acidului. S-au stabilit în schimb astfel de relații între viteza de reacție și „funcțiunea de aciditate" H_0, funcțiune care este legată de ansamblul proprietăților mediului de reacție[2]. S-a constatat astfel, experimental, că logaritmul vitezei de reacție, exprimată în volume olefină care reacționează pe minut cu 1 l acid sulfuric de o anumită concentrație, variază practic liniar cu „funcțiunea de aciditate" H_0 (fig. 73).

Panta α a dreptelor care reprezintă această variație variază între — 2,3 (pentru etenă, care nu este indicată în fig. 73) și —1 (izobutenă), iar raportul vitezelor de reacție pentru aceleași valori ale lui H_0 este dat în tabela următoare:

Viteza relativă a reacțiilor olefinelor C_2—C_4 cu acidul sulfuric pentru diferite valori ale lui H_0 la 30°C și 1 at (viteza 1 - butenei = 1)

	Viteza relativă	
	pentru $H_0 = 3,5$	pentru $H_0 = 6$
izobutenă	$1,3 \cdot 10^4$	—
2 — butenă	2,5	2,5
1 — butenă	1	1
propenă	0,7	0,7
etenă	—	$5 \cdot 10^{-5}$

Calculul constantelor de viteză pe baza acestor determinări va duce la obținerea unor valori care reprezintă, pe lîngă viteza procesului chimic, și fenomenul de dizolvare.

---

[1] D. Lumbrosa, M. Hallin, F. Coussemont, Rev. Inst. Fr. du Pétrole, vol. 45 (1959), p. 733.

[2] Se reamintește că: „funcțiunea de aciditate (H_0)" este definită (L. Hammet 1934) prin relația:

$H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$ în care pK_a este exponentul de aciditate ($pK_a = -\log K_a$) și „B" o bază — fără sarcină — existentă în mediul de reacție.

Raportul dintre aceste viteze se păstrează aproximativ același la creșterea temperaturii, cu excepția vitezei de reacție a propenei, care la 60°C devine ceva mai mare decît a 1-butenei.

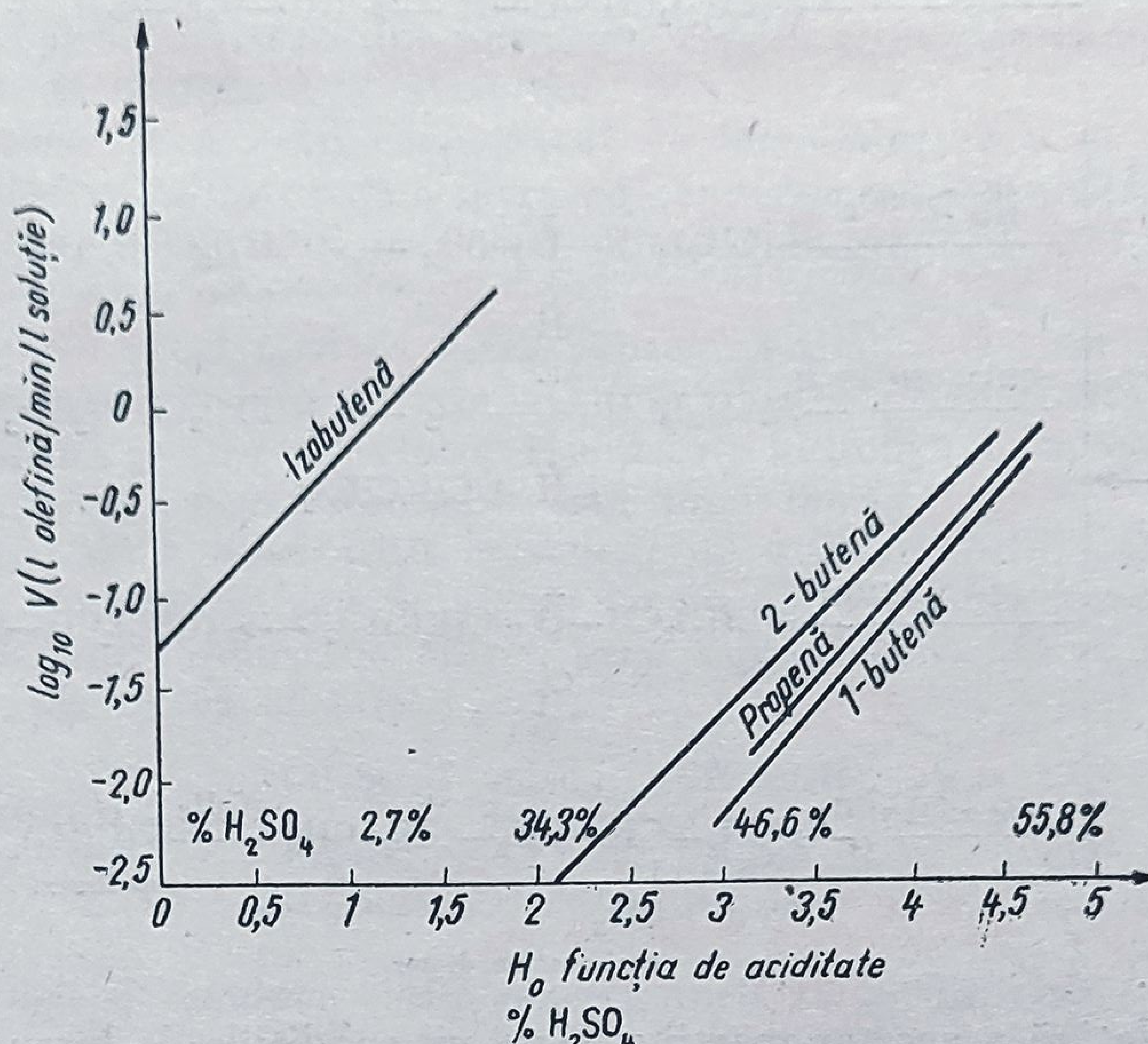


Fig. 73. Variația vitezei reacțiilor olefinelor C_3—C_4 cu H_2SO_4 pentru diferite valori ale funcției de aciditate H_0 la 60°C și 1 at.

Energiile de activare pentru zona de temperaturi dintre 21 și 71°C și la concentrații comparabile de acid sulfuric sînt următoarele:

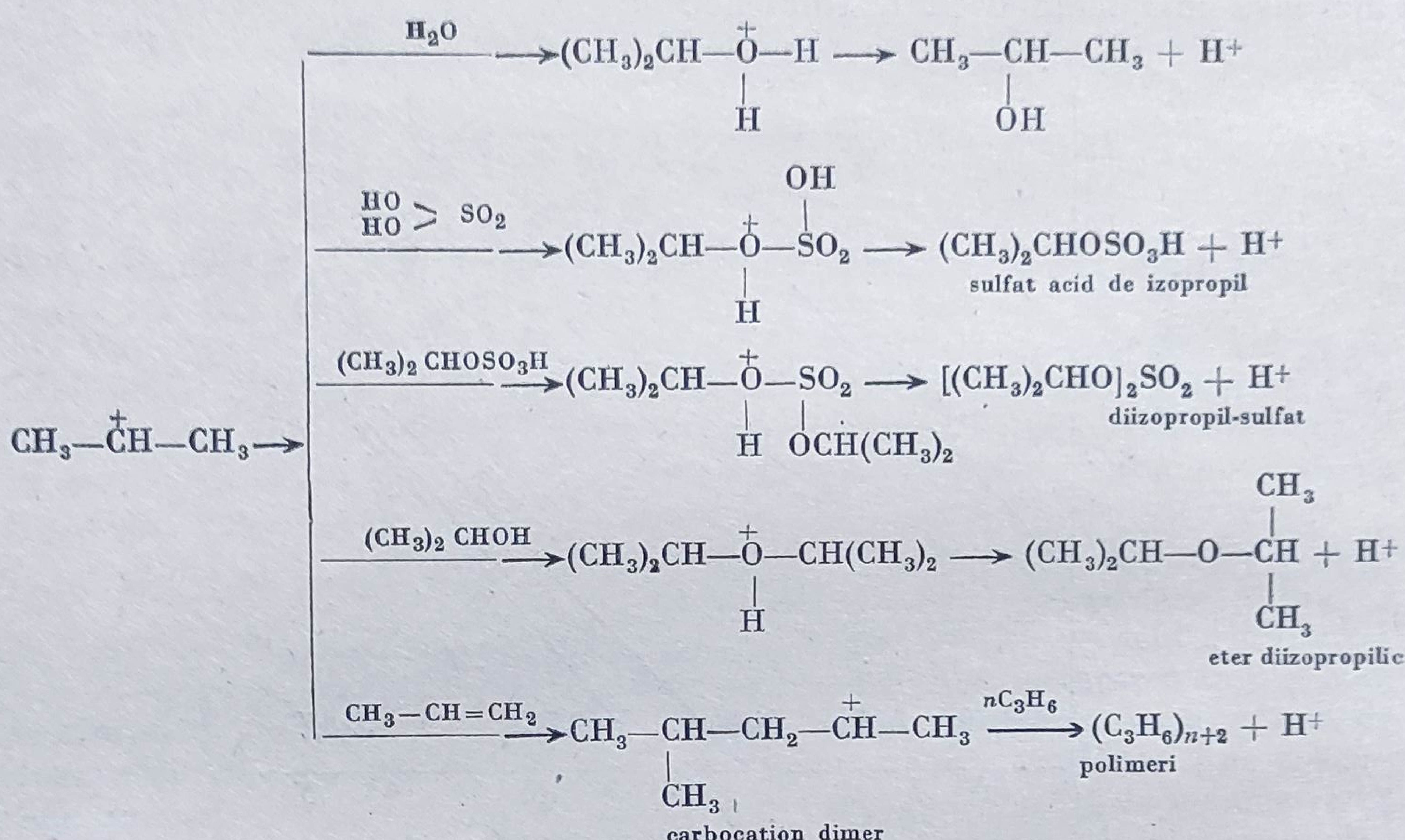
olefine	H_0°	%H_2SO_4	E activare, cal/mol
propenă	3,99	55,8	16 900
1 — butenă	4,10	56,7	14 600
2 — butenă	3,99	55,8	14 200
izobutenă	1,86	32,2	11 000

Viteza de reacție a izobutenei este de alt ordin de mărime decît a celorlalte olefine și nu a putut fi comparată în aceeași zonă de concentrații ale acidului sulfuric.

b. Mecanism de reacție

Datele cinetice de mai sus duc la ipoteza considerării reacției de formare a carbocationului intermediar — discutată mai înainte în cazul izobutenei — drept etapă determinantă a vitezei globale de reacție. Distribuția produșilor de reacție este funcție de raportul între vitezele diferitelor reacții ulterioare posibile ale acestui carbocation.

Acestea sînt rezumate în cazul carbocationului izopropil în următoarea schemă, în care apar intermediar ioni de tip „oxoniu“ :



Viteza relativă a acestor reacții variază cu condițiile de lucru, dar se pot stabili condiții în care să se obțină conversii mari în alcool.

Formarea unor concentrații apreciabile de esteri acizi mărește viteza reacțiilor de chimisorbție ale olefinelor și dă acestor reacții un caracter autocatalitic.

c. Cinetica reacțiilor de hidroliză

Și în acest caz, viteza reacțiilor de hidroliză ale esterilor acizi în alcooli variază liniar cu funcția de aciditate H_0.

Reacțiile sînt de ordinul I în raport cu esterul. Viteza reacției de hidroliză a dialchilesterilor este independentă de funcția de aciditate pînă la stadiul formării esterilor acizi și este, de asemenea, de ordinul I în raport cu dialchilesterul.

Dat fiind solubilitatea mică a dialchilesterilor în soluții apoase, prezența unui solvent are o mare importanță asupra vitezei reacțiilor de hidroliză.

Separarea alcoolului prin extracție din soluții puternic acide este dificilă, datorită deplasării echilibrului reacției $ROH + H^+ \rightleftharpoons R\overset{+}{O}(H)-H$ către dreapta în aceste condiții.

Faptul acesta diminuează mult perspectivele de extracție, din mediul de reacție acid, a alcoolilor formați fără diluarea amestecului.

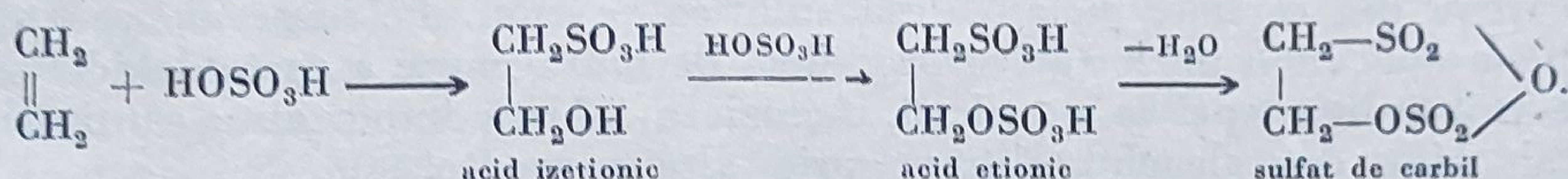
Diluarea amestecului de reacție favorizează deplasarea echilibrului reacției de hidroliză către formarea alcoolilor, dar în același timp reduce viteza reacției.

Problema recuperării acidului sulfuric diluat sau a utilizării lui ca atare este problema determinantă din punct de vedere economic la aplicarea acestor procedee de fabricare a alcoolilor.

Posibilitatea de a mări coeficientul de întrebuințare a acidului sulfuric este funcție de posibilitatea de a lucra cu conversii mari în dialchilsulfați, cantitatea de olefină care reacționează pe unitatea de greutate acid fiind în acest caz maximă.

Nu se aplică acest mod de lucru pentru că timpul necesar atingerii unor astfel de conversii este prea lung pentru a avea o productivitate economică și, de asemenea, pentru că viteza reacției de hidroliză a dialchilsulfaților — insolubili în soluții acide apoase — este prea mică.

Încercările de a mări acest coeficient de utilizare prin întrebuințare de acid sulfuric monohidrat sau de oleum nu au dat rezultate interesante, datorită formării unor produși de adiție, greu separabili, conform reacțiilor formulate mai jos în cazul etenei:



În practică se conduce astfel reacția, încît să se utilizeze o cantitate de acid sulfuric mai mare decît aceea teoretic necesară pentru formarea mono-

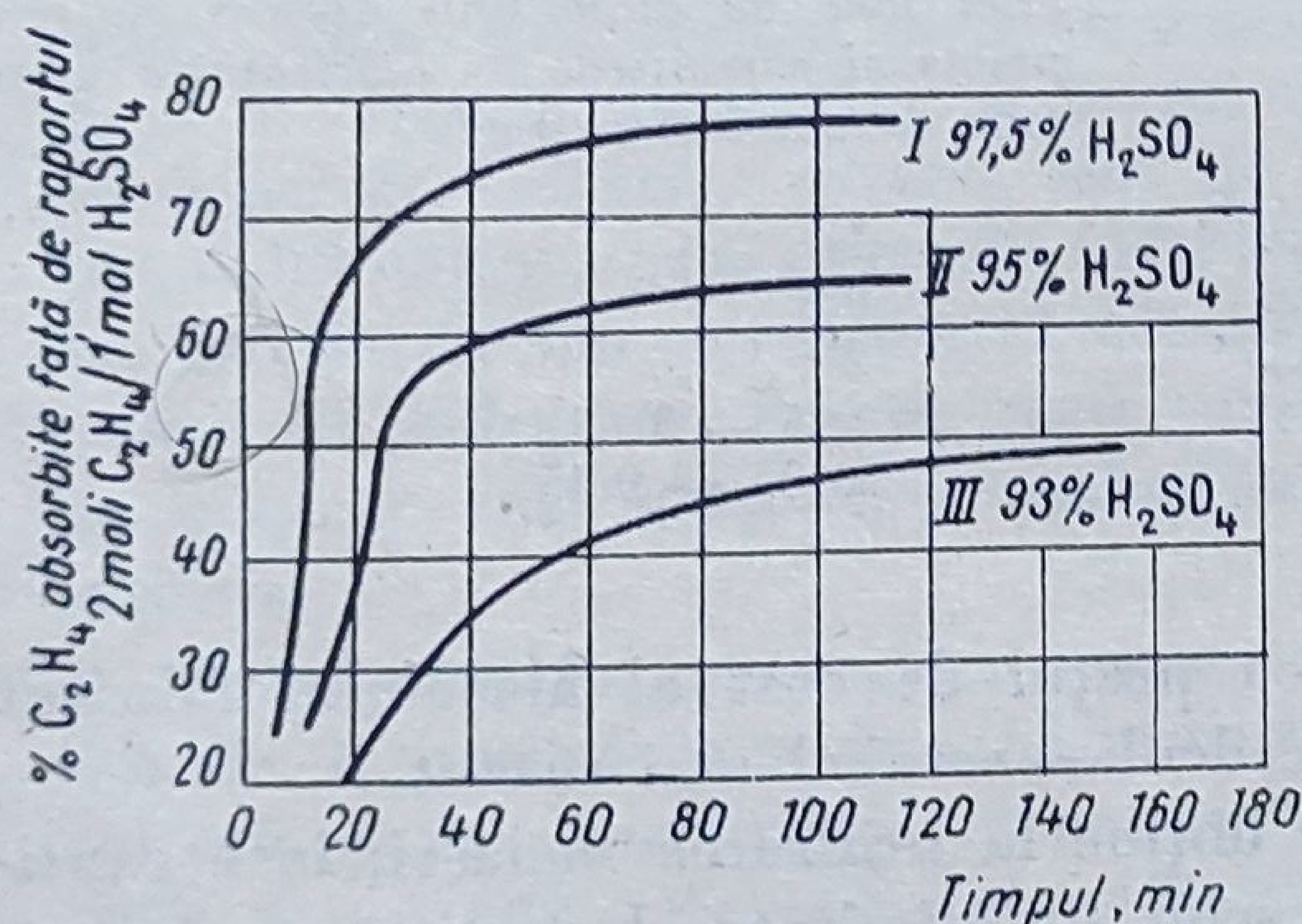


Fig. 74. Variația vitezei de chimiosorbție a etenei cu concentrația H_2SO_4.

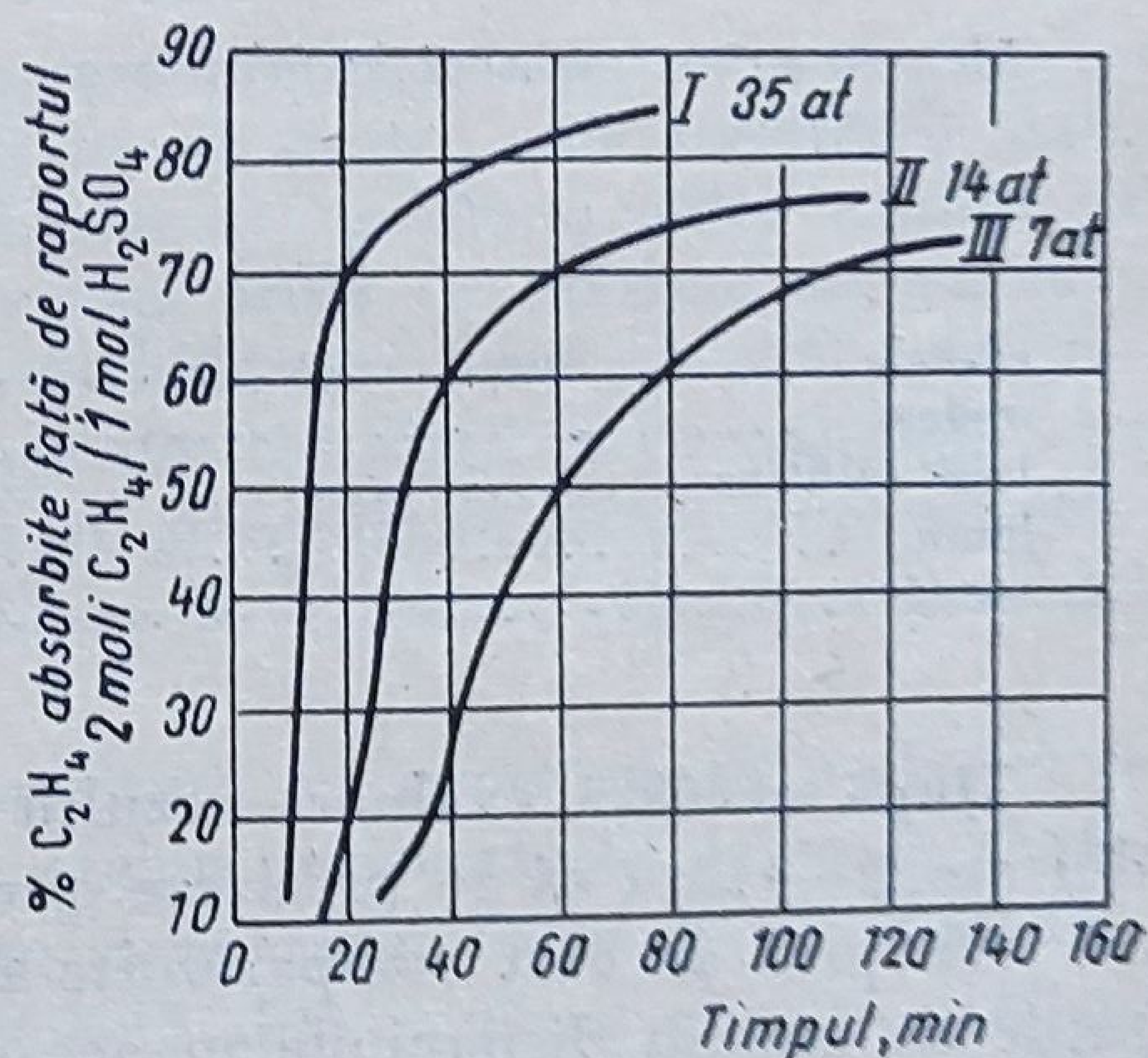
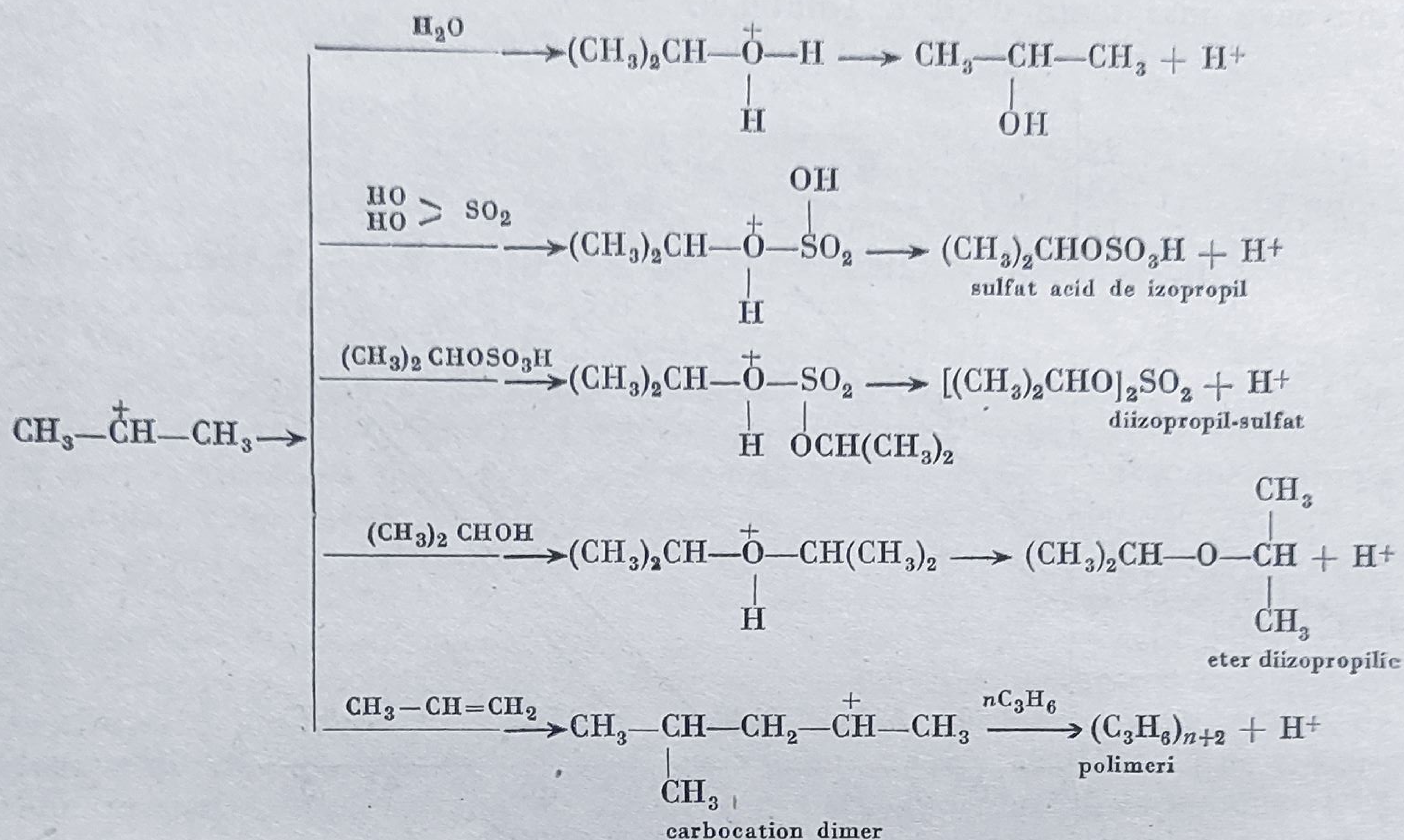


Fig. 75. Variația cantității de etenă chimiosorbită în H_2SO_4 de 97,5% conc. cu timpul, la diferite presiuni.

esterului, dar mai mică decît aceea teoretic necesară pentru formarea diesterului, raportul moli H_2SO_4/moli etenă variind între 1/1,3 și 1/1,4.

Variația cantității de etenă chimiosorbită raportată la cantitatea stoechiometrică necesară formării dietil-sulfatului — cu timpul pentru acid de

Acestea sînt rezumate în cazul carbocationului izopropil în următoarea schemă, în care apar intermediar ioni de tip „oxoniu“ :



Viteza relativă a acestor reacții variază cu condițiile de lucru, dar se pot stabili condiții în care să se obțină conversii mari în alcool.

Formarea unor concentrații apreciabile de esteri acizi mărește viteza reacțiilor de chimisorbție ale olefinelor și dă acestor reacții un caracter autocatalitic.

c. Cinetica reacțiilor de hidroliză

Și în acest caz, viteza reacțiilor de hidroliză ale esterilor acizi în alcooli variază liniar cu funcția de aciditate H_0.

Reacțiile sînt de ordinul I în raport cu esterul. Viteza reacției de hidroliză a dialchilesterilor este independentă de funcția de aciditate pînă la stadiul formării esterilor acizi și este, de asemenea, de ordinul I în raport cu dialchilesterul.

Dat fiind solubilitatea mică a dialchilesterilor în soluții apoase, prezența unui solvent are o mare importanță asupra vitezei reacțiilor de hidroliză.

Separarea alcoolului prin extracție din soluții puternic acide este dificilă, datorită deplasării echilibrului reacției $ROH + H^+ \rightleftarrows R\overset{+}{O}H_2$ (RO⁺—H cu H legat de O) către dreapta în aceste condiții.

Faptul acesta diminuează mult perspectivele de extracție, din mediul de reacție acid, a alcoolilor formați fără diluarea amestecului.

diferite concentrații și pentru diferite presiuni este dată de unele lucrări mai vechi[1] în graficele din figurile 74 și 75.

Din examinarea acestor date reiese că aplicarea unor presiuni mai mari de 15—20 at nu este interesantă din punct de vedere tehnologic, întrucît coeficientul de utilizare a acidului sulfuric variază puțin la presiuni mai mari de 14 at.

10. PROCEDEE INDUSTRIALE DE FABRICAȚIE A ALCOOLILOR DIN ALCHENE

Aplicarea procedeelor discutate mai sus la fabricarea pe scară industrială mare a etanolului este funcție de condițiile tehnico-economice specifice, într-o anumită conjunctură, fiecărei țări[2].

Pentru fabricarea alcoolului etilic se mai aplică în afară de aceste procedee relativ noi și procedeele de mult cunoscute de fermentație a hidraților de carbon din cereale, melasă, leșii sulfitice și lemn. Pe intervale scurte de timp s-a aplicat în unele țări și procedeul de hidrogenare a acetaldehidei obținute prin adiția apei la acetilenă. Astăzi se fabrică importante cantități de acetaldehidă din alcoolul obținut prin alte procedee.

După N. Fedorenko, cheltuielile de fabricație ale etanolului obținut prin aceste diferite procedee se află în următoarele raporturi :

Materia primă utilizată la fabricarea alcoolului	*Raportul dintre cheltuielile de fabricație a unei tone de alcool din diverse materii prime și cheltuielile de fabricație a unei tone de alcool din cereale*
cereale	1
melasă	0,5
leșii sulfitice	2
lemn	2,5 — 3
etenă	0,35 — 0,45

După această evaluare rezultă că prețul de cost al alcoolului fabricat din etenă — fără să se precizeze procedeul — este cel mai scăzut.

Un preț de cost comparabil s-ar obține la utilizarea melasei, însă cantitățile de melasă disponibile în acest scop sînt limitate. Investițiile cele mai mari sînt necesare la utilizarea drept materie primă a lemnului și apoi descresc în ordinea utilizării următoarelor materii prime : leșii sulfitice, etenă, cereale, melasă.

---

[1] B. Brooks, Ind. Eng. Chem., vol. 27 (1935), p. 283.

[2] N. Fedorenko, E. Sciukin, V. Markevici, Him. Nauk prom-st, SSSR, nr. 2 (1958), p. 58; J. Sainski, A. Faighin, J. vses. him. ob. im. D. Mendeleeva, SSSR, nr. 1 (1961), p. 63.

În viitor, în unele țări care nu posedă zăcăminte de țiței, este posibilă fabricația pe scară mare a benzinei sintetice din oxid de carbon și hidrogen. În unele procedee de acest tip, și anume în acelea în care se utilizează fier drept catalizator, se obțin o dată cu benzina și proporții apreciabile de alcooli, printre care și etanol.

Ținînd seama de mărimea producției instalațiilor industriale de fabricat benzină prin acest procedeu, volumul de alcool produs simultan ar fi de ordinea de mărime a necesităților.

Creșterea constantă din ultimii ani a producției de etenă și scăderea prețului său de cost, cum și perfecționarea procedeelor de hidratare au determinat și creșterea rapidă a producției de etanol plecînd de la etenă.

Prețul de cost al etenei va continua să scadă cu ameliorarea procedeelor de separare a sa din gaze diluate și cu aplicarea în unități mai mari a procedeelor de dehidrogenare și cracare, procedee care duc la concentrații ridicate de etenă în gazele de reacție. Faptul acesta are o deosebită importanță în fabricația alcoolului, întrucît 80—85% din costul de fabricație al acestuia este reprezentat de costul etenei și numai 20—15% de celelalte cheltuieli.

După I. Sainski și A. Faighin[1], în S.U.A. în 1960, circa 73% din producția totală de alcool (care este de circa 900 000 t)se obține din etenă. Cu toată această importantă creștere a producției de alcool din etenă, și bineînțeles a producției de etenă, proporția de etenă utilizată în această fabricație este de numai circa 24% datorită creșterii paralele a consumului de etenă în fabricația polietenei. Circa 70% din cantitatea de etenă necesară se obține prin piroliza fracțiunii etan-propan din gazele de sondă și circa 30% din piroliza aceleiași fracțiuni obținută din gazele de rafinărie.

Alegerea procedeului de hidratare a etenei (direct sau indirect) este încă funcție de conjunctura tehnico-economică locală și este mult discutată. Astfel, după M. Dalin[2], investițiile și prețul de cost al alcoolului etilic obținut prin procedee de hidratare directă sînt de același ordin de mărime cu acelea ale alcoolului obținut prin procedee indirecte de hidratare. Deși cea mai mare parte din instalațiile noi construite în ultimii ani sînt instalații în care se aplică procedeul de hidratare directă, s-au construit și continuă să se construiască și instalații în care se aplică procedeul indirect de hidratare cu ajutorul acidului sulfuric.

Este probabil că alegerea unuia sau altuia din aceste două procedee este funcție de posibilitatea de a se procura oțeluri rezistente la acțiunea acidului sulfuric și de concentrația etenei supuse prelucrării. După N. Fedorenko, în 1958, circa 80% din alcoolul etilic provenit din etenă se obținea prin aplicarea procedeului indirect de hidratare cu acid sulfuric. Este însă probabil că instalațiile de mare capacitate construite în ultimii ani au schimbat mult această proporție.

---

[1] I. Sainski, A. Faighin, *loc. cit.*

[2] M. Dalin, Him. Nauk prom-st, SSSR, nr. 1 (1956), p. 259;
M. Dalin și colab., *Prelucrarea chimică a hidrocarburilor din petrol*, Edit. Acad. U.R.S.S., Moscova (1956), p. 568.

a. Procedee de hidratare directă

Principalele probleme tehnologice la aplicarea procedeelor de hidratare directă a etenei sînt realizarea unei producții de etanol pe unitatea de volum, spațiu de cataliză și pe oră economice și alegerea unui catalizator care să-și mențină activitatea un timp de utilizare suficient de lung. Pe scară industrială s-au utilizat drept catalizatori acid ortofosforic pe un suport de silicat de aluminiu sau catalizatori pe bază de heteropoliacizi ai wolframului sau ai molibdenului.

Schema de principiu a unei instalații de hidratare directă a etenei în prezența catalizatorilor pe bază de acid fosforic la presiuni în jurul a 80 at, temperaturi între 280 și 300°C și raporturi H_2O/C_2H_4 între 0,6 și 0,75 este dată în figura 76.

Principalele dificultăți la aplicarea acestui procedeu sînt: conversia redusă pe trecere (circa 4—5%), ceea ce impune un raport mare de recirculare a etenei și deci utilizarea de etenă concentrată, și antrenarea acidului fos-

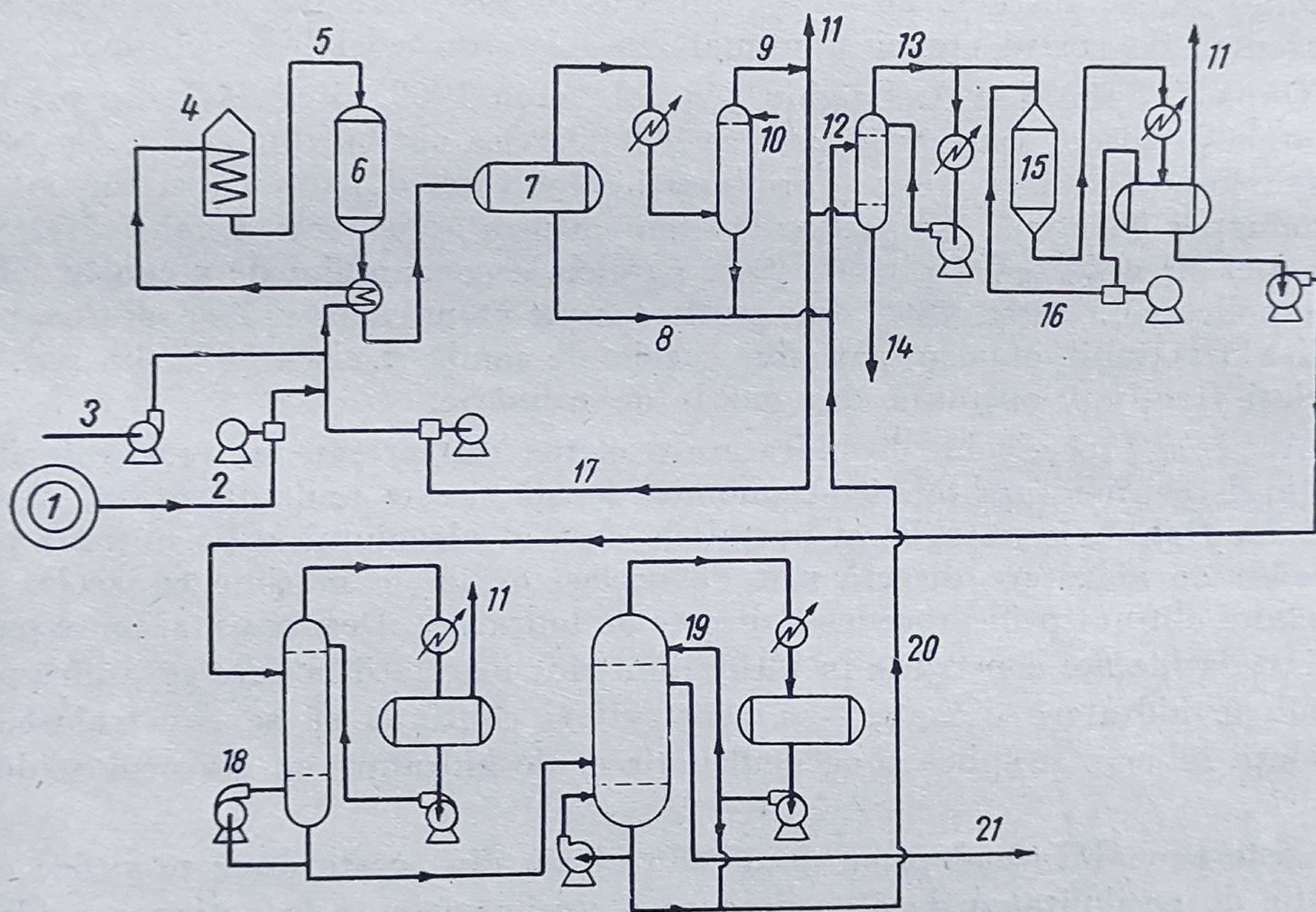


Fig. 76. Schema de principiu a unei instalații de hidratare directă a etenei în prezența catalizatorilor pe bază de acid fosforic:

1, 2 — alimentare cu etenă; *3* — apă; *4* — cuptor; *5* — alimentarea reactorului; *6* — reactor cu catalizator în strat fix; *7* — separator de înaltă presiune; *8* — condensat spre purificare; *9* — vapori de recirculare și la spălare cu apă; *10* — scruber cu apă; *11* — evacuarea gazelor necondensabile; *12* — separator de joasă presiune; *13* — către coloana de stripare; *14* — apă reziduală; *15* — reactor pentru hidrogenarea urmelor de acetaldehidă; *16* — hidrogen recirculat; *17* — gaz recirculat; *18* — coloană de separare a produselor ușoare; *19* — coloană de fracționare finală; *20* — către secția de purificare; *21*-etanol.

foric din reactor, ceea ce reduce „viața“ catalizatorului și duce la corodarea aparaturii care urmează după reactor.

Într-un astfel de reactor se pot obține productivități de ordinul a 180—200 kg alcool/m³ catalizator/oră la timpi de contact de circa 18—20 s,

dar cantitatea de acid fosforic antrenată poate atinge circa 0,4 kg/m³ catalizator/oră.

Pe de altă parte, activitatea catalizatorului scade și datorită depunerii pe suprafața sa a unor produse rășinoase. Circa 95% din etena *reacționată* este convertită în alcool, circa 2% în aldehidă acetică și circa 1% în polimeri și alți produși neidentificați.

În alte procedee[1] se utilizează catalizatori silico-wolframici sau alte condiții de temperatură și presiune.

Alcoolul izopropilic se poate obține prin procedee de hidratare directă a propenei, în mare parte analoge[2].

Într-unul din aceste procedee se utilizează drept catalizator oxid de wolfram redus în amestec cu oxid de zinc ca promotor pe silicagel drept suport. La 200—250°C și circa 150—200 at și un raport H_2O/C_3H_6 de circa 10/1 se obțin productivități de circa 15—30 kg alcool izopropilic/m³ catalizator /oră.

b. Procedee indirecte de adiție a apei la olefinele $C_2 — C_4$

1) *Fabricarea etanolului.* Se pot folosi în acest scop atît etena pură cît și gaze (de la cracarea fracțiunilor de petrol sau concentrate din gazele de cocserie) conținînd între 30 și 40% etenă (fără a mai conține însă alte olefine), restul fiind de obicei metan și etan. Economia fabricării alcoolului din etenă este strîns legată de evoluția și de rentabilitatea metodelor de separare a etenei.

Fazele principale ale fabricației sînt : absorbția etenei în acid sulfuric, diluarea și hidroliza esterilor, distilarea și rectificarea alcoolului și a eterului obținut, și în sfîrșit, reconcentrarea acidului sulfuric. Viteza de absorbție a etenei în acid sulfuric crește cu concentrația acidului, cu temperatura, cu presiunea, cu eficacitatea catalizatorului și a contactului dintre gaz și acid.

Scăderea concentrației acidului de la 98 la 93% reduce aproape la jumătate viteza și capacitatea de absorbție.

Cînd se lucrează la presiune normală, se întrebuințează circa 6,8 kg acid sulfuric pentru un kilogram de etenă ; cînd se lucrează sub presiune (14—17 at), se întrebuințează circa 3 kg acid pentru un kilogram de etenă (este deci probabil că, în cazul procedeelor care lucrează sub presiune, se obține un amestec de esteri conținînd mai mult ester neutru decît ester acid).

S-a utilizat drept catalizator sulfat de argint sau sulfat de cupru ; de asemenea, s-a constatat că prezența inițială a unei cantități de sulfat acid de etil sau de eter mărește mult viteza de absorbție (autocataliză).

Absorbția se face în contracurent, în turnuri de spălare căptușite cu plumb. În procedeele în care se lucrează sub presiune, temperatura este de 80—82°C, în procedeele în care se lucrează la presiune normală, temperatura este puțin

---

[1] G. Breshov, V. Dzisko, E. Piskunova, T. Iurieva, Him. Nauk prom-st, SSSR, 2.23 (1961), C. Nelson, M. Courter, Chemie Ing. Techn., vol. 27 (1955), p. 220.

[2] FIAT, 968 P.B. 78.277 (1947); F. Qunge, O. Bankowski, G. Hoffmann Brennstoff Chemie, vol. 34 (1953), p. 330.

mai ridicată, 85—90°C. Reacția fiind exotermă, se prevăd și elemente de răcire a turnului, pentru a menține aceste temperaturi.

Distribuția efectului termic într-un astfel de turn de reacție este extrem de inegală : circa 1—2% din cantitatea totală orară de căldură corespunză-

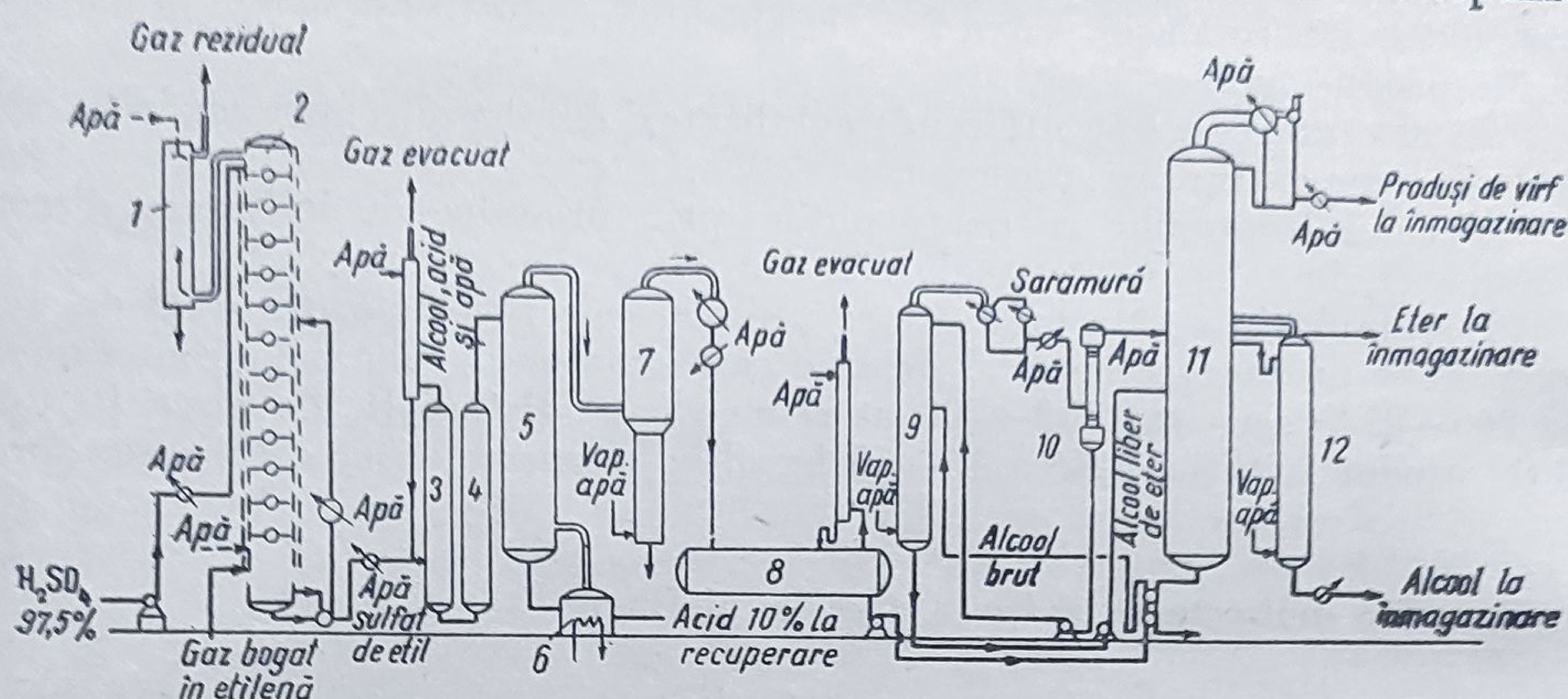


Fig. 77. Schema de principiu a fabricației alcoolului etilic prin hidratarea „indirectă" a etenei cu H_2SO_4.

toare debitului de etenă apare la baza și la vîrful turnului, iar către mijloc se degajează circa 20—21% din această cantitate.

În zonele intermediare, se degajează cantități de căldură cuprinse între aceste valori. Din această cauză se prevăd răcitoare cu eficacitatea corespunzătoare în fiecare zonă.

Schema de principiu a unei instalații pentru fabricarea alcoolului etilic din etenă, sub o presiune de 14—17 at, este reprezentată în figura 77.

Pe la vîrful turnului de absorbție se pompează acid sulfuric cu concentrație 97,5—98%, iar pe jos se scurge amestecul de acid sulfuric, monoetil-sulfat și dietil-sulfat. Acesta este răcit și diluat la 35% acid cu apă, în două trepte succesive. Lichidul care iese din vasul de hidroliză este un amestec de alcool etilic, eter, acid sulfuric și apă, conținînd urme de rășini organice. Acest amestec se separă printr-o primă distilare, într-un amestec de alcool, de eter și de apă, pe de o parte, și de acid sulfuric de circa 35%, pe de altă parte.

Rectificarea ulterioară într-un sistem de trei coloane permite separarea unui alcool avînd o puritate de 98—99% și a eterului etilic. Se obțin randamente de circa 80—90% în alcool și de circa 5% în eter.

Concentrarea acidului se face prin distilare în vid (0,1 at), în vase plumbuite sau de fontă silicioasă (14% Si), a căror durată de serviciu este totuși foarte scurtă (după unele date, circa 6 luni de funcționare).

O mare parte din producția actuală de alcool etilic se fabrică pe această cale, avantajele economice față de procedeul de fabricație din cereale rămînînd funcție de condițiile locale. Totuși, uneori, fabricarea după acest din urmă procedeu a permis obținerea unui alcool ieftin, utilizat în industria chimică și la fabricarea prin dehidrogenare a acetaldehidei (materie primă folosită la fabricarea cauciucului sintetic). În prezent, evoluția industrială permite,

în anumite condiții, fabricarea acetaldehidei din alcool, pe cînd, pînă acum, exista tendința inversă, de fabricare a alcoolului din acetaldehidă obținută prin hidratarea acetilenei.

2) *Fabricarea alcoolilor izopropilic și butilic*[1]. Fabricarea alcoolului izopropilic din propilena din gazele de cracare a petrolului, principala sursă de alcool izopropilic, datează încă din anii 1920—1922.

Olefinele superioare dau mai ușor reacții de polimerizare în prezența acidului sulfuric concentrat; pe de altă parte, reacția lor de esterificare cu acidul sulfuric are loc la concentrații care scad o dată cu creșterea greutății moleculare. Se lucrează de obicei pe fracțiunea din gazele de cracare conținînd hidrocarburile cu trei și patru atomi de carbon, din care s-a eliminat izobutena prin absorbție în acid sulfuric de 50% concentrație, iar butadiena prin extracție cu furfurol.

Instalațiile industriale cunoscute lucrează la temperaturi de 24—27°C, sub presiune de 10 at, cu un acid de 85% concentrație, sau cu un acid mai diluat (de 75%), însă la 60°C și la 20 at (în fază lichidă).

Pentru absorbția unui kilogram de propenă se întrebuințează 2,4 kg acid sulfuric.

Datorită faptului că, în acest caz, se lucrează în fază lichidă, reactoarele sînt autoclave de formă cilindrică, căptușite cu plumb, prevăzute cu manta de abur și cu agitație interioară avînd o capacitate de 4 000—5 000. În acest caz, se formează o cantitate apreciabilă de polimeri insolubili în acid sulfuric (datorită mai ales polimerizării butenelor), care se decantează înainte de hidroliză.

Rectificarea amestecului de alcool izopropilic, de alcool butilic secundar și de eteri obținuți se face într-un sistem de 4—5 coloane de fracționare de mare eficacitate (pînă la 70 de talere).

Eterul izopropilic $[(C_3H_7)_2O]$, obținut ca produs secundar, poate fi utilizat în cantități mari ca ingredient de ameliorare a cifrei octanice a benzinelor (se adaugă în benzină în proporție de circa 20%). Randamentul în alcool izopropilic este de aproape 95—99%, iar acela în alcool butilic secundar, de circa 90%. Cea mai mare parte din alcoolul izopropilic se utilizează la prepararea acetonei, restul se folosește sub formă de dizolvanți, esteri, anticongelant, medicamente.

11. HIDRATAREA ACETILENEI ȘI FABRICAREA ACETALDEHIDEI[2]

Reacția exotermă de adiție a apei la acetilenă în prezență de săruri mercurice în fază lichidă :



$$CH\equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3\text{—}CHO; \quad \Delta H = -35{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

[1] BIOS, 131; S. Nazarova, Himiia i tehnologhia topliv i masel SSSR, nr. 9 (1960), p. 26.
Pigulevski, L. Ioanesova, J. prikladnoi himii, SSSR, nr. 12 (1959), p. 2759.

[2] A. L. Klebanski și V. Tinov asupra mecanismului acestei reacții și asupra condițiilor cinetice cele mai favorabile J prikladnoi Rimid SSSR. nr. 10 (1947)p. 1025.

descoperită de savantul rus M. G. Kucerov în 1881, a făcut obiectul a numeroase cercetări științifice[1] și aplicații industriale. Creșterea consumului de acid acetic și crearea industriei de cauciuc sintetic pornind de la butadienă au contribuit la mărirea continuă a producției de acetaldehidă. Adiția apei la acetilenă poate avea loc și în fază de vapori, în prezență de catalizatori (acid fosforic, oxid de cadmiu), la 380°C, dar conversia în acetaldehidă este foarte mică; în toate instalațiile industriale cunoscute se aplică adiția în fază lichidă, în prezență de săruri de mercur (clorură, sulfat, acetat).

După A. L. Klebanski, adiția în fază gazoasă este, principial, mai favorabilă, rămînînd numai să se stabilească condițiile cinetice cele mai potrivite.

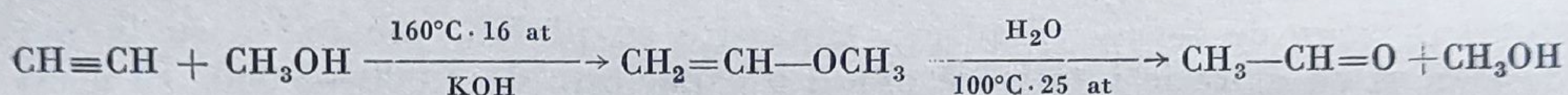
Pe de altă parte, în prezența unor catalizatori de oxid de fier și de zinc, la 450°C și cu un mare exces de abur, are loc reacția:



$$2\ C_2H_2 + 3\ H_2O \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + CO_2 + 2\ H_2$$

care permite fabricarea acetonei pe o cale foarte rapidă, și care a fost aplicată industrial și la noi în țară.

S-a mai obținut de asemenea acetaldehidă din acetilenă, prin intermediul eterului metil-vinilic, după reacțiile succesive următoare:



$$CH{\equiv}CH + CH_3OH \xrightarrow[KOH]{160°C \cdot 16\ at} CH_2{=}CH—OCH_3 \xrightarrow[100°C \cdot 25\ at]{H_2O} CH_3—CH{=}O + CH_3OH$$

Fabricația acetaldehidei prin hidratarea acetilenei în fază lichidă comportă următoarele operații principale: purificarea acetilenei și comprimarea ei la 2 at, hidratarea și antrenarea din mediul lichid a acetaldehidei formate, cu ajutorul

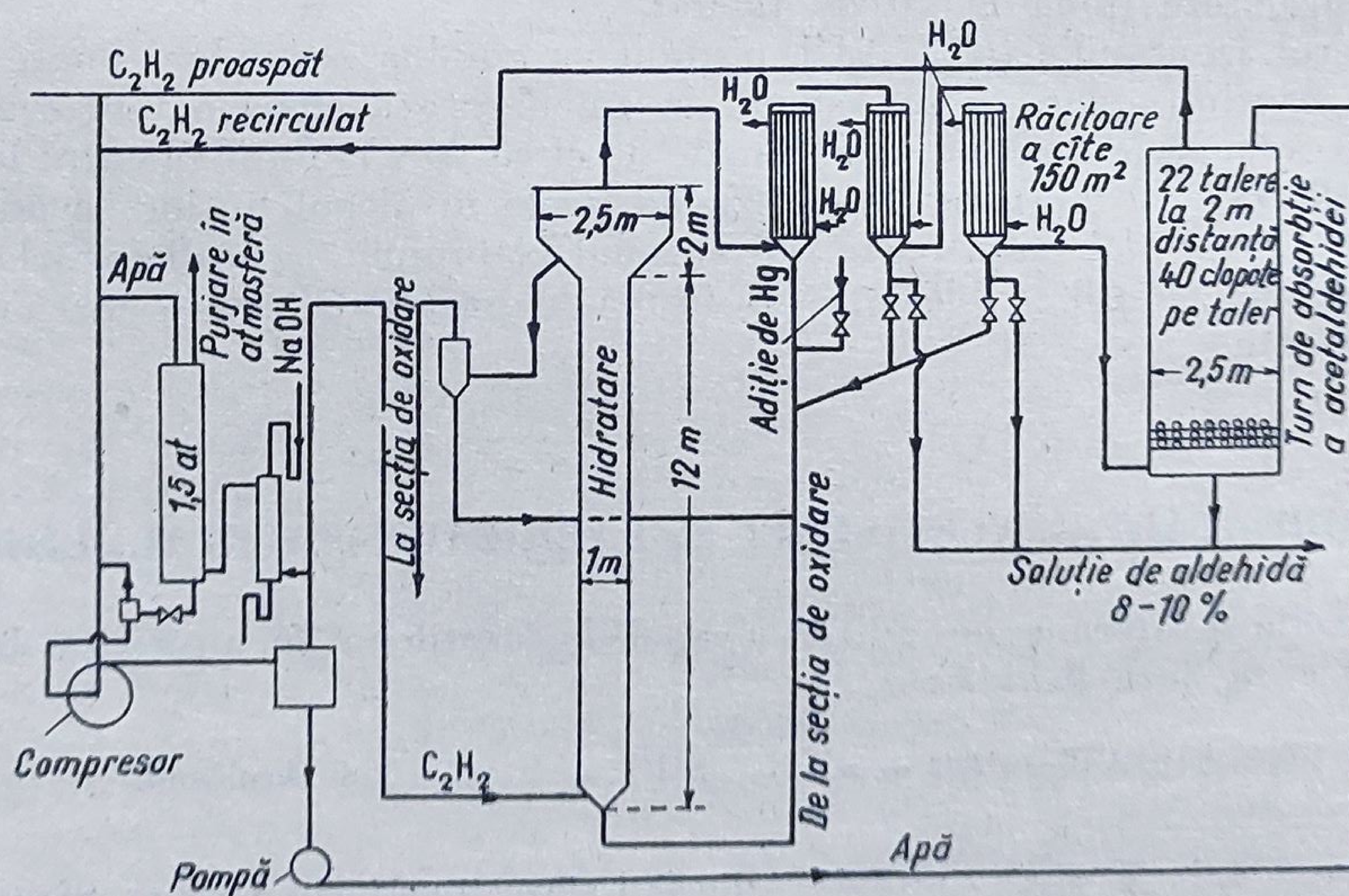


Fig. 78. Schema de principiu a unei instalații de hidratare a acetilenei în acetaldehidă.

[1] I. Gorin, Him. Nauk prom-st, SSSR, nr. 3 (1959), p. 8.

unui mare exces de acetilenă, răcirea gazelor de reacție și absorbția acetaldehidei în apă, distilarea sub presiune (2 at) a soluțiilor apoase de acetaldehidă obținute.

Afară de acestea, mai trebuie menționate cîteva operații auxiliare : recircularea acetilenei nereacționate și eliminarea gazului inert acumulat prin dizolvare în apă la 15 at, cu destindere, eliminarea bioxidului de carbon (format secundar în reacție) din gazele de recirculație prin spălare alcalică și, în sfîrșit, regenerarea catalizatorului prin oxidare cu acid azotic.

Circulația materialelor într-o astfel de instalație este reprezentată în figura 78 (cu excepția purificării acetilenei și a distilării acetaldehidei)[1]

Purificarea acetilenei din carbid se face prin spălare (într-un turn căptușit cu cauciuc) întîi cu apă de clor, apoi cu alcalii, și prin separarea suspensiilor lichide antrenate (într-un vas cu șicane). Este de asemenea necesară îndepărtarea altor componente inerte în reacție, în cazul cînd se lucrează cu acetilenă provenind de la cracarea metanului (CO_2, N_2), prin dizolvare în apă sub presiune și prin destindere.

Eficacitatea acestui sistem de purificare rezultă din compararea analizelor gazului la intrarea și ieșirea din sistem (tabela 26).

Tabela 26

Conținutul acetilenei din carbid în impurități înainte și după purificare

	Gaze la intrare	Gaze la ieșire
	mg/m³	mg/m³
PH_3	300	5—10
Compuși cu sulf (organici)	200	30
NH_3	70	5—10
Cl_2	—	20—30

Hidratarea se face într-un turn de reacție (avînd o înălțime de 10—15 m) căptușit cu cauciuc, în care se află soluția de catalizator conținînd circa 7—15% acid sulfuric, circa 30—35% sulfat feric și între 0,25 și 1% oxid mercuric în suspensie.

Datorită faptului că acetaldehida reduce foarte ușor catalizatorul de săruri mercurice, ceea ce necesită o regenerare prea frecventă a catalizatorului se introduc săruri ferice, care se reduc mai ușor și care nu au nici o influență asupra reacției, prelungind astfel durata catalizatorului propriu-zis.

În cazul cînd se întrebuințează acetilenă purificată, consumul de mercur este de 1—5 kg pentru tona de aldehidă produsă.

Se lucrează continuu, trecînd un mare exces (de 2—3 ori cantitatea teoretic necesară) de acetilenă prin turnul de reacție pentru a antrena acetaldehida formată (p.f. 20,8°C) cît mai repede și pentru a evita formarea produșilor secundari de condensare. Din același motiv, se menține o temperatură relativ înaltă (între 90 și 95°C).

[1] CIOS, 22/21.

Gazele de reacţie conţinînd acetilenă, acetaldehidă, aldehidă crotonică şi apă sînt răcite, condensatul (soluţie apoasă diluată de acetaldehidă) este recirculat, iar gazele rămase sînt trimise la un turn de spălare cu apă, unde se obţin soluţii apoase conţinînd 8—12% acetaldehidă. Aceasta este distilată sub presiune (2 at) într-un sistem de trei coloane, separîndu-se acetaldehida pură cu 95% randament (faţă de acetilenă) şi circa 0,2% (din cantitatea de acetaldehidă formată) aldehidă crotonică. Manipularea acetaldehidei se face astfel, încît să se evite urmele de aer care ar permite oxidarea şi deci corodarea aparaturii.

În general, s-au întrebuinţat ca materiale de construcţie rezistente la acid sulfuric diluat : gresie, ferosiliciu şi în ultimul timp, vase cauciucate. În instalaţia de distilare s-a întrebuinţat cupru sau aluminiu.

Cîteva din numeroasele posibilităţi de sinteză pe care le oferă acetaldehida au fost examinate în cursul acestui capitol.

12. DEHIDROGENAREA ALCOOLILOR. FABRICAREA ŞI UTILIZAREA UNOR DERIVAŢI CARBONILICI

a. Consideraţii generale

Creşterea continuă din ultimii ani a consumurilor de formaldehidă, acetaldehidă, acetonă şi metil-etil-cetonă a determinat aplicarea procedeelor de fabricaţie a acestor derivaţi carbonilici din alcoolii respectivi pe scară industrială din ce în ce mai mare. Volumul actual al producţiei nu poate fi asigurat numai prin aplicarea procedeelor mai vechi, în care se pleacă de la materii prime ce nu pot fi disponibile pentru această fabricaţie în cantităţi suficient de mari.

Astfel, pînă în 1924, cea mai mare parte din producţia de metanol se obţinea — o dată cu o serie de alte produse — la distilarea uscată a lemnului. Producţia de etanol era asigurată mai cu seamă prin aplicarea procedeelor clasice de fermentaţie a hidraţilor de carbon din cereale.

Pentru producţia celor peste 600 000 t metanol consumate în 1956 în S.U.A. ar fi fost necesare cîteva zeci de milioane de metri cubi de material lemnos. Fabricarea etanolului prin procedeele de fermentare a hidraţilor de carbon diminuează, de asemenea, rezervele de produse alimentare.

Astăzi, numai circa 10% din producţia de metanol este obţinută la distilarea uscată a lemnului — fabricaţie aplicată cu obiectivul principal al obţinerii mangalului metalurgic — iar restul pînă la 90% este obţinut prin oxidarea hidrocarburilor inferioare şi prin hidrogenarea oxidului de carbon.

Aproximativ 50—60% din producţia de metanol este destinată fabricării formaldehidei, circa 25—30% este utilizată ca anticongelant, iar restul la diverse fabricaţii ale industriei chimice sau drept carburant.

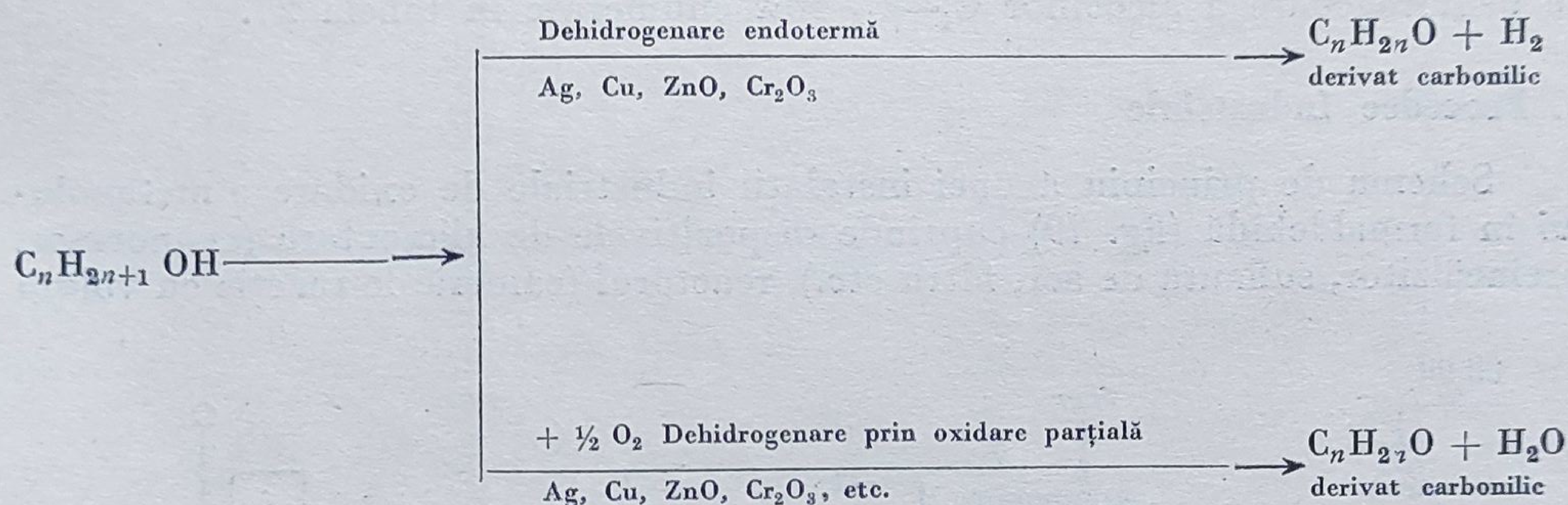
După unele date, proporţii analoge din producţiile de etanol şi de alcool izopropilic sînt utilizate în S.U.A. la fabricarea derivaţilor carbonilici, respectiv acetaldehida şi acetona.

Proporţia aceasta este mult mai mare în cazul alcoolului butilic secundar, a cărui principală utilizare este fabricarea metil-etil-cetonei.

În aceeaşi categorie de procedee trebuie menţionată şi fabricarea ciclohexanonei prin dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanolului — obţinut la oxidarea ciclohexanului — discutată mai înainte. Unele aldehide şi cetone superioare, ca, de exemplu, *n*-propion-aldehida, *n*-butir-aldehida etc., utilizate mai rar şi în cantităţi mai mici, se prepară de cele mai multe ori prin alte metode întrucît alcoolii normali respectivi nu sînt disponibili întotdeauna în cantităţi industriale.

Posibilitatea asigurării unei producţii corespunzătoare de etanol, alcool izopropilic şi butilic secundar se datoreşte creşterii producţiei de etenă, propenă şi butene, scăderii preţului lor de cost şi perfecţionării procedeelor de hidratare directă sau indirectă a acestor olefine.

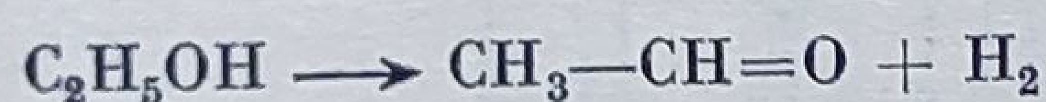
Dehidrogenarea alcoolilor se poate realiza în cataliză eterogenă fie prin reacţii de descompunere termică endotermă fie prin reacţii de oxidare parţială, după schemele generale de mai jos:



În cazul reacţiilor de dehidrogenare prin descompunere termică endotermă, variaţia energiilor libere de reacţie are valori numerice negative din ce în ce mai mari pe măsură ce creşte temperatura. Pentru reacţiile alcoolilor C_1—C_3 sînt date în literatură[1] următoarele valori:

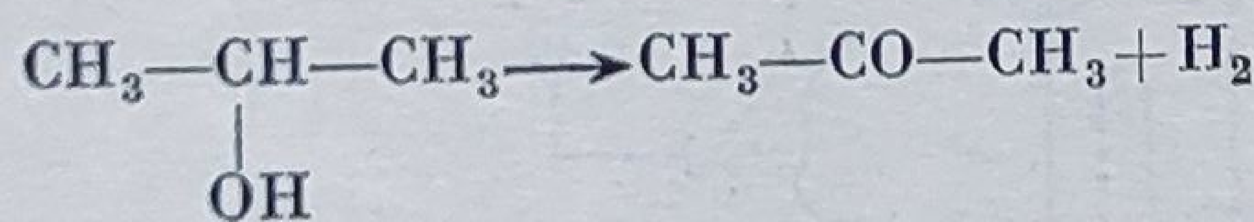


$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$ $\quad \Delta Z^\circ_{350°C} = +4$ kcal/mol



$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3—CH{=}O + H_2$ $\quad \Delta Z^\circ_{300°C} = +0,9$ kcal/mol; conversie în acetaldehidă de 55%

$\Delta Z^\circ_{500°C} = -3,5$ kcal/mol; conversie 95%



$CH_3—CH(OH)—CH_3 \longrightarrow CH_3—CO—CH_3 + H_2$ $\quad \Delta Z^\circ_{327°C} = -3,7$ kcal/mol; conversie circa 78%

$\Delta Z^\circ_{427°C} = -7$ kcal/mol; conversie 98%

Viteza acestor reacţii cît şi a celorlalte reacţii simultane posibile (deshidratare intramoleculară cu formare de olefine sau intermoleculară cu formare

[1] G. Natta, *Catalysis, Reinhold*, New York (1955), p. 349; F. Goldstein, *loc. cit.*, pp. 287, 303.

de eteri, reacție de formare a unor produși rășinoși etc.) este, în prezența unui anume tip de catalizatori (Ag, Cu, ZnO, Cr_2O_3) și într-o anume zonă de temperaturi, foarte favorabilă. Se pot obține astfel conversii și randamente ridicate (80—95%).[1] Productivitatea este, de exemplu în cazul formării acetaldehidei din etanol, de ordinul 0,8—0,9 kg acetaldehidă/kg catalizator/oră.

Trebuie remarcat că principala diferență dintre cele două categorii de procedee constă în faptul că într-unul trebuie să se furnizeze căldură din exterior pentru realizarea reacției endoterme, pe cînd în celălalt trebuie să se elimine căldura reacției exoterme de oxidare parțială, destul de repede pentru a păstra nivelul optim de temperatură.

În multe procedee se introduce o cantitate insuficientă de aer (conținînd numai circa 40—50% din oxigenul teoretic necesar oxidării parțiale), astfel încît efectul termic rezultat să servească restului de materie primă pentru realizarea reacției endoterme de descompunere termică, ceea ce simplifică și problema schimbului de căldură în reactor.

Condițiile de lucru aplicate în aceste diverse ipoteze și în diverse procedee de dehidrogenare a alcoolilor C_1—C_4 sînt enumerate în tabela 27.

b. Procedee industriale

Schema de principiu a unei instalații industriale de oxidare a metanolului în formaldehidă (fig. 79) cuprinde dispozitivele de alimentare (evaporator, preîncălzitor, suflantă de aer, filtru etc.), reactorul (cameră de reacție cu volum

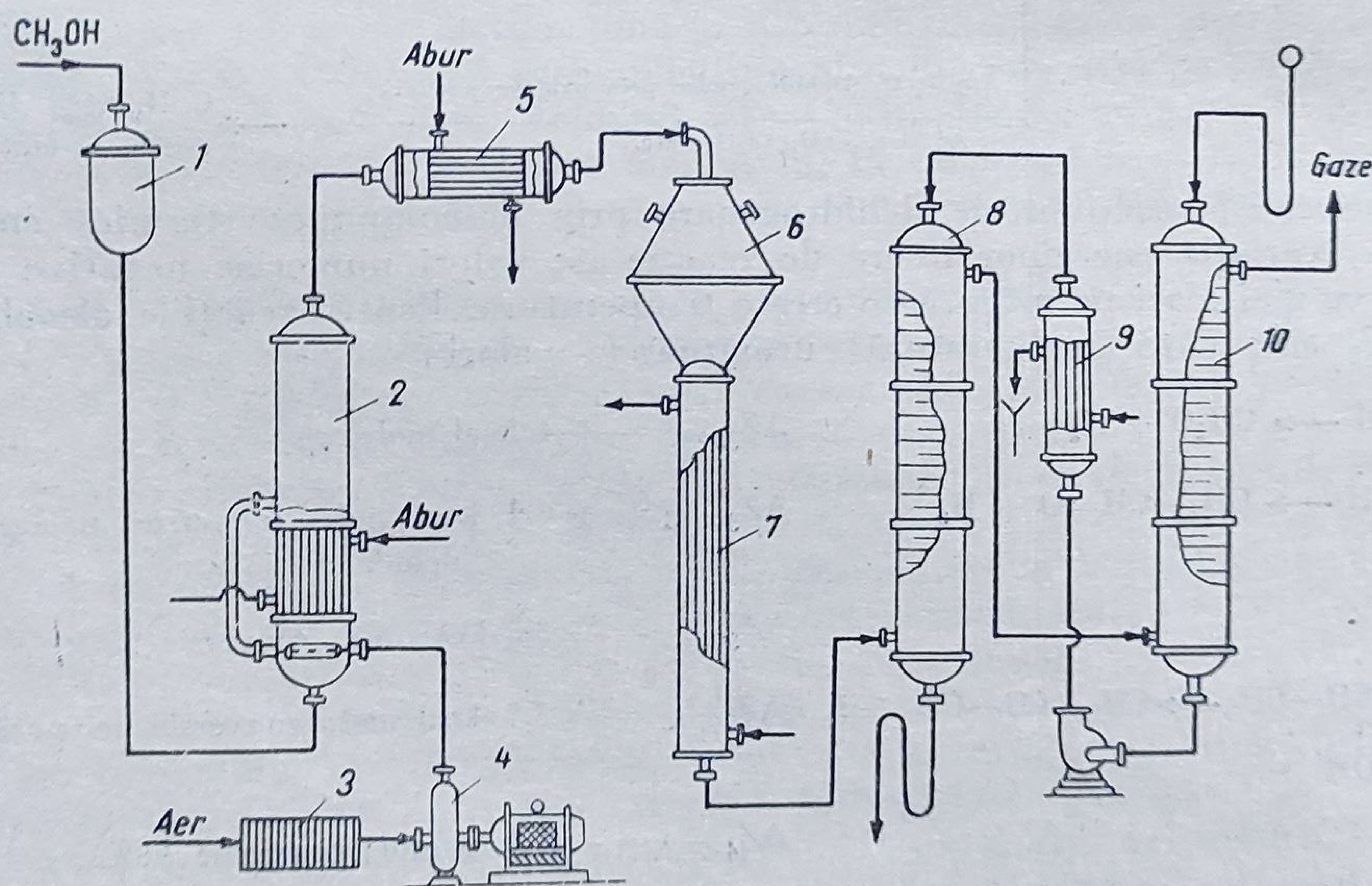


Fig. 79. Schema de principiu a unei instalații industriale de oxidare a metanolului în formaldehidă
1 — dozator; 2 — evaporator de alcool; 3 — filtru; 4 — suflantă de aer; 5 — preîncălzitor; 6 — reactor; 7 — răcitor; 8, 10 — absorbere; 9 — răcitor intermediar.

---

[1] G. Greco, U. Soldano Chem. Techn. nr. 1—2 (1959) p. 761.

mic conținînd o sită de cupru sau de argint sau o masă catalitică), răcitoare, turnuri absorbție, instalații de concentrare prin fracționare etc.

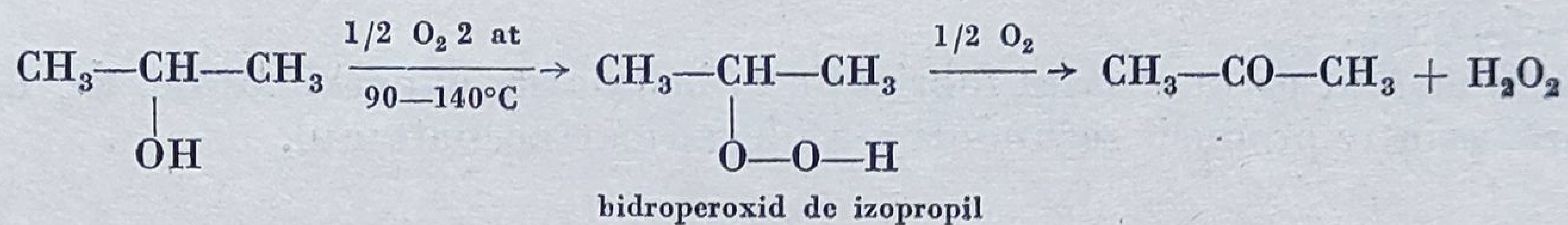
Principalele avantaje ale procedeelor de oxidare față de procedeele de dehidrogenare termică în cazul fabricării formaldehidei sînt : randamente mai mari, viață mai lungă a catalizatorilor și obținerea unei formaldehide fără metanol. În schimb, în procedeul de oxidare se lucrează cu raporturi aer/metanol foarte mari, ceea ce implică manipularea unor volume mari de gaze.

În cazul instalațiilor de dehidrogenare a alcoolilor secundari (izopropilic, butilic) se lucrează cu un catalizator de oxid de zinc depus pe un suport de piatră ponce și în atmosferă de hidrogen[1] (1 vol. hidrogen/1 vol. alcool, după unele date), deci după procedeul descompunerii termice endoterme.

Hidrogenul are rolul de a evita formarea produșilor de descompunere care inactivează catalizatorul. Deși, din punct de vedere al deplasării echilibrului de reacție către formarea produșilor de dehidrogenare, prezența unei noi cantități de hidrogen nu ar fi de dorit, la aceste presiuni parțiale importanța variației concentrației de echilibru termodinamice este mai mică decît aceea a factorilor cinetici legați de activitatea catalizatorilor.

În general, în procedeele de dehidrogenare termică sau termocatalitică a alcoolilor C_2— C_4 se obțin randamente mai mari, iar concentrația derivaților carbonilici în gazele de reacție este de asemenea mai mare, datorită faptului că nu mai rămîne azot — introdus o dată cu aerul în procedeele de oxidare parțială — și nu rămîn nici oxid și bioxid de carbon de la procesele de ardere.

Mai trebuie menționate procedeele de oxidare a alcoolului izopropilic în fază lichidă în care se obține simultan și apă oxigenată. Aceasta poate fi bine valorificată.



$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[90-140°C]{1/2\ O_2\ 2\ at} CH_3-\underset{\underset{O-O-H}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{1/2\ O_2} CH_3-CO-CH_3 + H_2O_2$$

bidroperoxid de izopropil

Obținerea unor randamente economice de apă oxigenată este legată de realizarea unor conversii reduse și de întrebuințarea unei aparaturi emailate.

De asemenea, se aplică dehidrogenarea alcoolului izopropilic în fază lichidă și în sistem continuu în prezența nichelului Raney drept catalizator și în solvenți inerți (hidrocarburi saturate), la circa 150°C la presiunea atmosferică sau la presiuni de cîteva atmosfere.

Acetona formată este evacuată din sistem pe măsură ce se formează, prin distilare fracționată continuă, în același timp este eliminat și hidrogenul rezultat.

Perspectivele de extindere a procedeelor de fabricație a acetaldehidei și acetonei plecînd de la etanol și de la izopropanol sînt limitate datorită existenței unor procedee de fabricație care pleacă de la alte materii prime.

Astfel, acetaldehida se fabrică pe scară industrială mare prin adiția apei la acetilenă, iar acetona se obține o dată cu fenolul prin hidroperoxidarea izopropilbenzenului și prin alte numeroase metode, ca, de exemplu :

---

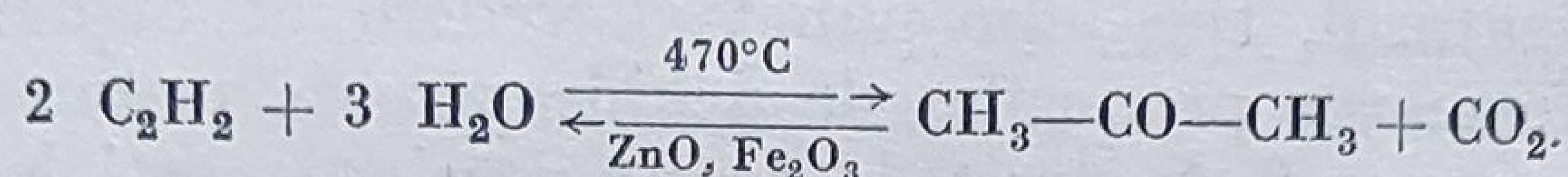
[1] H. Kolb, R. Bruwell, J. Am. Chem. Soc., Vol. 67 (1945), p. 1084.
F. Hatch. Alcoolul izopropilic. Mc Graw-Hill. NewYork (1961)

fermentaţia aceto-butilică a hidraţilor de carbon, reacţia acetilenei cu vaporii de apă, reacţia alcoolului etilic cu vaporii de apă la temperaturi ridicate şi condensarea acidului acetic cu el însuşi.

Pe lîngă acestea, mai trebuie amintit încă o dată că procedeele de oxidare parţială sub presiune a hidrocarburilor parafinice inferioare permit fabricarea concomitentă a alcoolilor, aldehidelor, cetonelor şi acizilor inferiori.

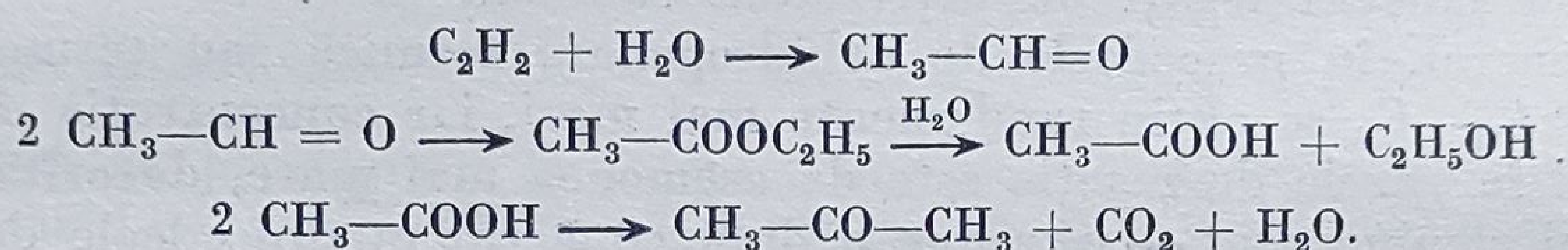
La noi în ţară, acetona se obţine la distilarea uscată a lemnului şi se fabrică prin următoarele metode : hidroperoxidarea izopropilbenzenului, dehidrogenarea alcoolului izopropilic şi tratarea acetilenei obţinute în procedeul oxidativ cu vapori de apă (procedeu aplicat la scară experimentală).

În această din urmă metodă[1], menţionată mai înainte, se realizează următoarea reacţie :



$$2\ C_2H_2 + 3\ H_2O \underset{ZnO,\ Fe_2O_3}{\overset{470°C}{\rightleftarrows}} CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO_2.$$

Formarea acetonei se datoreşte probabil următoarei succesiuni de reacţii :



$$C_2H_2 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

$$2\ CH_3{-}CH = O \longrightarrow CH_3{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3{-}COOH + C_2H_5OH$$

$$2\ CH_3{-}COOH \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

Se vede că în prima fază are loc formarea acetaldehidei prin reacţia bine cunoscută de adiţie a apei şi apoi, printr-o reacţie de condensare de tip Tiscenko a acesteia, se formează într-una din etape acetatul de etil care urmează succesiunea de reacţii formulată mai sus. Randamentele obţinute industrial variază între 65—85%.

De remarcat că în această fabricaţie în instalaţia experimentală de la noi din ţară, printre produşii secundari s-a identificat acenaftenul.

c. Utilizările derivaţilor carbonilici inferiori

1) *Formaldehida* (ca atare în stare gazoasă p. f. — 21°C sau sub forma polimerului solid $(CH_2O)_n$ se produce în cantităţi industriale de ordinul sutelor de mii de tone anual şi este utilizată în proporţii de peste 50% la fabricarea materialelor plastice şi a lacurilor de policondensare („răşini" de policondensare ale formaldehidei cu fenolul, ureea, melamina etc.). Proporţii apreciabile se întrebuinţează la fabricarea pentaeritrolului [$C(CH_2OH)_4$] obţinut prin condensare cu acetaldehida], a hexametilen-tetraminei (urotropina), a etilenglicolului (prin intermediul acidului glicolic obţinut prin reacţia formaldehidei cu oxidul de carbon în prezenţa apei) şi într-o serie numeroasă de fabricaţii chimice diverse (acetali, nitroalcooli, metil-vinil-cetonă etc.).

Pentru industria petrochimică sînt importante reacţiile formaldehidei cu izobutena, reacţii care duc la izopren, şi reacţiile cu acetilena, care pot duce la butadienă. Aceste reacţii vor fi discutate mai tîrziu, în cadrul capitolului privind materiile prime pentru cauciucuri sintetice.

---

[1] Jones, Industrial Chem. (1946), p. 195.

2) *Acetaldehida* (p. f. 21°C) este produsă de asemenea în cantități industriale, însă volumul producției de acetaldehidă variază în limite mai largi cu conjunctura economică specifică fiecărei țări.

Aproape 60% din producția de acetaldehidă din S.U.A. este destinată fabricării acidului acetic, circa 30% fabricării alcoolului butilic normal (prin hidrogenarea aldehidei crotonice obținute intermediar), restul repartizîndu-se între fabricarea unor polimeri ai acetaldehidei (para- și meta-aldehida), a pentaeritrolului, a cloralului (utilizat la fabricarea insecticidului DDT, a unor alchilpiridine (utilizate în industria farmaceutică etc). După date recente[1] utilizarea acetaldehidei la fabricarea nitrilului acrilic ar fi mai avantajoasă decît utilizarea oxidului de etilenă sau chiar a acetilenei.

3) *Acetona* (p. f. 56°C) este produsă în cantități industriale de același ordin de mărime ca și compușii carbonilici precedenți și este întrebuințată în proporții mari (circa 30%) ca solvent (pentru acetilenă), în fabricarea acetatului de celuloză și în multe alte industrii chimice, cît și la deparafinarea uleiurilor, la fabricarea anhidridei acetice (prin intermediul cetenei), la fabricarea diaceton-alcoolului, a oxidului de mezitil și a foronei, a metilizobutilcetenei, a cloroformului, a izoprenului (prin intermediul produsului de condensare cu acetilenă, după A. Favorski) etc.

4) *Metil-etil-cetona* (p.f. 80°C) este produsă în cantități de ordinul a zeci de mii de tone și este utilizată în proporții de peste 80% ca solvent pentru lacuri de nitroceluloză, de clorură de polivinil și pentru deparafinarea fracțiunilor de țiței. De menționat că metil-etil-cetona poate fi utilizată la sinteza izoprenului prin intermediul produsului său de condensare cu formaldehida.

13. REACȚIILE METANULUI ȘI ALE OMOLOGILOR LUI CU VAPORII DE APĂ

a. Gazul de sinteză și fabricarea hidrogenului[2]

Reacțiile de oxidare a metanului cu vaporii de apă se aplică pe scară industrială atunci cînd se dispune de zăcăminte naturale de gaz metan, atît în scopul fabricării hidrogenului, cît și în scopul fabricării gazului de sinteză $CO + H_2$ sau numai a oxidului de carbon.

Hidrogenul se consumă în cea mai mare parte (circa 2/3 din producția totală) la sinteza amoniacului și în cantități mai mici la hidrogenarea și la solidificarea grăsimilor, la fabricarea izooctanului și a altor carburanți octanici.

Gazul de sinteză se întrebuințează de asemenea în cantități industriale la fabricarea benzinei sintetice (procedeul Fischer-Tropsch), a alcoolului metilic, a alcoolilor superiori și, în ultimul timp, la fabricarea oxidului de carbon utilizat într-o serie de sinteze ale derivaților carbonilici (sinteze Oxo).

---

[1] K. Senewold, Erdöl und Kohle, nr. 5 (1954), p. 364.
[2] V. Ipatieff și colab., Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1950), p. 92;
H. Storch. *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. II, *loc. cit.* p. 357;
A. Foster, Petroleum Engr., vol. 25 (1953), p. 13.

În funcție de întrebuințări, se prepară amestecuri de oxid de carbon și de hidrogen cu compoziții procentuale diferite: raportul H_2/CO în volume poate varia între 1/1 (cînd se urmărește fabricarea de alcooli superiori) și 2/1 pînă la 3/1 (la fabricarea alcoolului metilic și a diferitelor calități de benzină sintetică).

Amestecuri de oxid de carbon și de hidrogen conținînd cîteva procente de bioxid de carbon, de azot și de hidrocarburi gazoase se fabrică pe scară industrială de mult timp, sub numele de gaz de apă, prin reacția endotermă dintre cărbunele incandescent și vaporii de apă, la temperaturi în jurul a 1 200°C



$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +31 \text{ kcal/mol}$$

Utilizîndu-se proporții stoechiometrice de reactanți, ar trebui să se poată obține, teoretic, amestecul de gaze conținînd hidrogen și oxid de carbon în raportul 1/1.

Simultan are însă loc reacția reversibilă exotermă dintre oxidul de carbon și vaporii de apă (cunoscută sub numele de reacție de „conversie" a gazului de apă):



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -11 \text{ kcal/mol}$$

Deplasarea echilibrului la dreapta (spre formarea bioxidului de carbon) este favorizată de temperaturi joase, pe cînd temperaturile înalte favorizează formarea oxidului de carbon; valoarea constantei de echilibru a acestei reacții

$$K_p = \frac{(CO_2) \cdot (H_2)}{(CO) \cdot (H_2O)}$$

scade cu temperatura (1,9 la 686° și 0,2 la 1 500°C), punînd în evidență acest fapt. Deplasarea echilibrului în sensul formării bioxidului de carbon, care poate fi eliminat mai ușor decît oxidul de carbon, permițînd astfel obținerea hidrogenului pur, se realizează în prezența unui mare exces de vapori de apă.

Gazul de apă se fabrică în scopul obținerii de combustibili gazoși din cărbuni (turbă, lignit, cocs), trecîndu-se alternativ întîi aer, la 1 000—1 200°C, peste cărbune așezat în cuptoare verticale avînd înălțimea de circa 1—4 m (generatoare), iar apoi, într-o a doua perioadă, vaporii de apă cînd are loc reacția de formare a oxidului de carbon și a hidrogenului. În practică se obțin amestecuri cu următoarea compoziție procentuală (în volume):

45—51% H_2, 45—41% CO, 2—6% CO_2, 1—0,2% CH_4 și 7—2% N_2 și cu 2 600 kcal/m^3 putere calorică.

O mare parte din puterea calorică a cărbunelui se pierde în acest procedeu, în cursul perioadei de ardere; astfel, dintr-un kilogram de cocs cu putere calorică 7 500 kcal se obțin 1 m^3 gaz de apă cu o putere calorică de 2 600 kcal și 4 m^3 gaze de ardere (greu de utilizat), cu putere calorică $4 \times 850 = 3\,400$ kcal. Pentru a reduce aceste pierderi de căldură și a simplifica manopera, s-au aplicat procedee de ardere incompletă a unei părți din cărbune simultan cu introducerea vaporilor de apă. Odată cu vaporii de apă se introduce în acest scop și oxigen. Reacțiile exoterme $C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO$ ($\Delta H = -26,6$ kcal/mol), și $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ($\Delta H = -94$ kcal/mol) permit, în schimb direct, atingerea temperaturii necesare reacției endoterme a cărbunelui cu vaporii de apă și evită pierderea de căldură datorită prezenței azotului inert. Se pot

obţine astfel amestecuri conţinînd 38% H_2, 38% CO şi circa 22% CO_2, care pot fi utilizate după eliminarea bioxidului de carbon ca gaz de sinteză. Variind raportul dintre abur şi oxigen, se pot obţine amestecuri în care raportul H_2/CO variază de asemenea în limite largi.

Gazul de sinteză se mai poate prepara şi prin arderea incompletă a metanului :



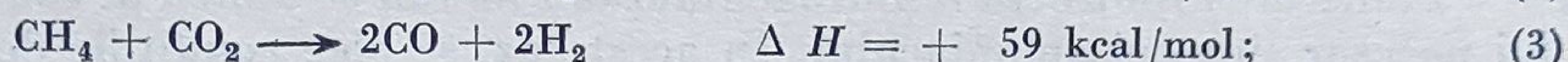
$$CH_4 + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO + 2H_2; \qquad \Delta H = -8{,}5 \text{ kcal/mol.} \qquad (1)$$

Pentru a se evita prezenţa azotului (greu separabil) în amestecul de gaze obţinut, se utilizează oxigen pur, ceea ce scumpeşte însă acest procedeu de fabricaţie a gazului de sinteză.

După unii autori[1], formarea gazului de sinteză prin acest procedeu are loc în două trepte : întîi o reacţie rapidă de ardere completă, apoi reacţiile (încete) endoterme de oxidare a excesului de metan de către bioxidul de carbon şi apa formate în prima treaptă :



$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -191{,}7 \text{ kcal/mol;} \qquad (2)$$



$$CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = +\ 59 \text{ kcal/mol;} \qquad (3)$$



$$2\ CH_4 + 2H_2O \longrightarrow 2CO + 6H_2 \qquad \Delta H = +\ 99 \text{ kcal/mol.} \qquad (4)$$

Reacţia globală finală se va formula deci :



$$4CH_4 + 2O_2 \longrightarrow 4CO + 8H_2 \qquad \Delta H = -\ 33{,}7 \text{ kcal/mol.} \qquad (5)$$

Formarea oxidului de carbon reacţia (1) este favorizată de temperaturi înalte (800—900°C), echilibrul teoretic fiind deplasat aproape complet la dreapta, peste 900°C. Formarea bioxidului de carbon prin conversia exotermă a oxidului de carbon este favorizată de temperaturi joase (400—500°C).

Compoziţia de echilibru teoretică pentru reacţia (3) este (în volume) :

la 826°C : 0,1% CH_4, 4,7% CO_2, 19,1% CO, 76,1% H_2,
la 924°C : 3,8% CO_2, 20,3% CO, 73,9% H_2.

Cînd scopul principal este fabricarea hidrogenului, se lucrează cu excese mari de abur, pentru a favoriza conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon şi formarea unei noi cantităţi de hidrogen. Este de asemenea avantajos să se lucreze în două trepte : o primă treaptă de descompunere la temperatură înaltă (700—800°C) şi o a doua, de conversie a oxidului de carbon, la temperatură joasă (400—500°C).

Reacţia are loc cu creştere de volum, astfel încît mărirea presiunii defavorizează conversia. Cînd se urmăreşte fabricarea unui gaz de sinteză cu raporturi H_2/CO variabile, se poate mări procentul de oxid de carbon prin adăugare de bioxid de carbon. Acesta deplasează echilibrul reacţiei de conversie spre formarea oxidului de carbon şi, pe de altă parte, dă cu metanul, la temperaturi înalte, următoarea reacţie puternic endotermă :



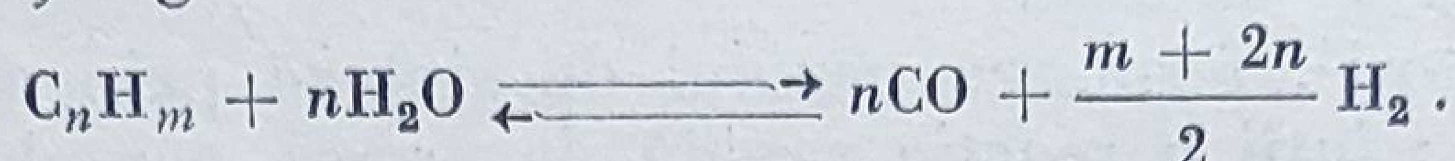
$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO + 2\ H_2 \qquad \Delta H = +\ 61 \text{ kcal/mol.}$$

În consecinţă, concentraţia oxidului de carbon este determinată nu numai de temperatură, ci şi de proporţia de abur şi de bioxid de carbon care se introduce în sistem.

[1] J. Meunier, Chim. et Ind., vol. 60 (1948), p. 550.

În practică se pot atinge compoziții apropiate de aceea de echilibru numai dacă se utilizează catalizatori; cei mai întrebuințați sînt catalizatorii formați din nichel, cu promotori de oxid de magneziu sau de aluminiu, depuși pe un suport inert (caolin). Aceasta permite realizarea reacției la temperaturi mai joase (650—700°C); este însă absolut necesar să se lucreze în permanență în prezența unui exces de abur, pentru a evita reacțiile de descompunere termică ($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$; $2CO \rightarrow CO_2 + C$), favorizate de aceiași catalizatori și care provoacă depozite de cărbune care inactivează catalizatorul.

Se poate prepara gaz de sinteză și prin reacția altor hidrocarburi cu vapori de apă, după ecuația generală:



$$C_nH_m + nH_2O \rightleftarrows nCO + \frac{m + 2n}{2} H_2 .$$

Se întrebuințează uneori omologii metanului; în acest caz se obțin însă rapoturi H_2/CO mai mici decît în cazul metanului, iar tendința de formare a cocsului este mai mare.

Fabricarea indirectă a hidrogenului din metan se aplică în cazul hidrogenului necesar sintezei amoniacului. În acest caz, se aleg condițiile de lucru astfel, încît să rezulte un amestec de hidrogen și de azot în proporțiile stoechiometrice necesare sintezei (1 volum azot/3 volume hidrogen).

În acest scop, amestecul de gaze bogat în hidrogen, obținut în prima fază a procesului de descompunere, este supus unei arderi parțiale cu aer, astfel încît o parte din hidrogen este eliminat sub formă de apă și înlocuit cu azotul din aer.

Operațiile principale sînt: preîncălzirea și amestecarea metanului și a aburului (la circa 400°C), desulfurarea metanului prin hidrogenarea compușilor cu sulf pe catalizatori de fier și reținerea hidrogenului sulfurat și a mercaptanilor formați pe oxid de zinc, descompunerea catalitică cu vapori de apă la 650-700°C, arderea excesului de hidrogen și amestecare cu azot, conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon, eliminarea restului de oxid și de bioxid de carbon, depozitarea în gazometru. Reducerea compușilor cu sulf se face la circa 400°C și la 2 at, în prezența unui catalizator de oxid de fier și de compuși alcalini [1]. Descompunerea cu vapori de apă (numită curent, în industrie cracare) are loc într-un cuptor mono- sau multitubular, construit din oțel rezistent la temperatură înaltă și la difuziunea hidrogenului la această temperatură (crom-nichel) în prezența catalizatorului de nichel și de oxid de magneziu. Se lucrează cu un amestec conținînd 1,7 pînă la 2,2 kg abur pentru 1 m^3 de metan. În aceste condiții se obțin pentru un metru cub de metan circa 3,8 m^3 de gaze cu compoziția următoare:

$$73,7\%\ H_2,\ 15,4\%\ CO,\ 6,9\%\ CO_2,\ 4\%\ CH_4.$$

Arderea excesului de hidrogen și a resturilor de metan se face cu aer (1,32 m^3 aer pentru un metru cub de metan), la circa 900—1 000°C, în prezența aceluiași catalizator ca la descompunerea precedentă, într-o cameră de ardere construită dintr-un material refractar.

Se obțin, pentru un metru cub de metan (inițial), 4,7 m^3 gaze cu compoziția: 56,6% H_2, 22,2% N_2, 14,2% CO, 6,5% CO_2, 0,5% CH_4.

[1] Conținutul în sulf al metanului din zăcămintele din țara noastră este foarte mic (sub 10 mg/m^3), astfel încît, în unele instalații, nu se mai supune desulfurării.

La conversia oxidului de carbon în bioxid se lucrează la temperaturi mai joase (450—500°C), în prezența unui catalizator format dintr-un amestec de oxid de fier, de crom și de aluminiu. Pentru un metru cub de metan se obțin, după conversie, circa 3,18 m^3 gaze de conversie cu următoarea compoziție : 60,5% H_2, 20,2% N_2, 4% CO, 14,8% CO_2, 0,5% CH_4. După eliminarea celorlalte componente rămîne un amestec de hidrogen și de azot în raportul de volume 3/1, cum este necesar la sinteza amoniacului.

Eliminarea bioxidului de carbon se poate face după mai multe procedee : spălare alcalină, absorbție în apă sub presiune sau în compuși (bazici) organici. Eliminarea resturilor de oxid de carbon este mai costisitoare și se face prin absorbție în soluție amoniacală de clorură cuproasă (1 parte Cu_2Cl_2, 1,25 părți NH_4Cl, 3,7 părți apă și 0,3 soluție apoasă de amoniac).

Figura 80 reprezintă o instalație pentru prepararea hidrogenului din metan și din vapori de apă. Afară de elementele principale ale instalației, mai sînt reprezentate instalațiile anexe de recuperare a căldurii gazelor de reacție; nu sînt reprezentate instalațiile de eliminare a oxidului și bioxidului de carbon.

b. Fabricarea hidrogenului din gaz de sinteză în raport cu celelalte surse de hidrogen

Creșterea continuă a consumului de hidrogen a determinat o evoluție tot atît de continuă a procedeelor industriale ale fabricării hidrogenului.

S-au utilizat în acest scop următoarele procedee :

— electroliza apei;
— reducerea vaporilor de apă cu fier, la temperaturi ridicate după reacția :



$$3\ Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2;$$

— separarea hidrogenului din gazele de cocserie (conținînd pînă la 5% hidrogen) sau din gazele de la cracarea petrolului (conținînd pînă la 30—35% hidrogen), prin distilare fracționată la temperaturi joase;

— separarea hidrogenului din amestecurile de hidrogen și din oxid de carbon prin convertirea cu vapori de apă a oxidului de carbon în bioxid de carbon (ceea ce îmbogățește amestecul în hidrogen) și separarea acestuia prin spălare alcalină cu apă sub presiune sau cu trietanol-amină.

S-au enumerat mai înainte diferitele procedee de obținere a amestecului de oxid de carbon și de hidrogen (gaz de apă sau gaz de sinteză).

Fabricarea hidrogenului prin procedeele de reducere a vaporilor de apă cu fier și prin descompunerea termică a hidrocarburilor nu se mai aplică, dovedindu-se neeconomică. Procedeul electrolitic se aplică în cazul instalațiilor de capacitate mică, care cu tot costul ridicat al investițiilor, revin mai ieftine, în special acolo unde există curent electric ieftin.

Prin acest procedeu se obține hidrogen de mare puritate.

Cantități mari de hidrogen se obțin la electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu, în instalații de fabricare a clorului și a hidroxidului de sodiu.

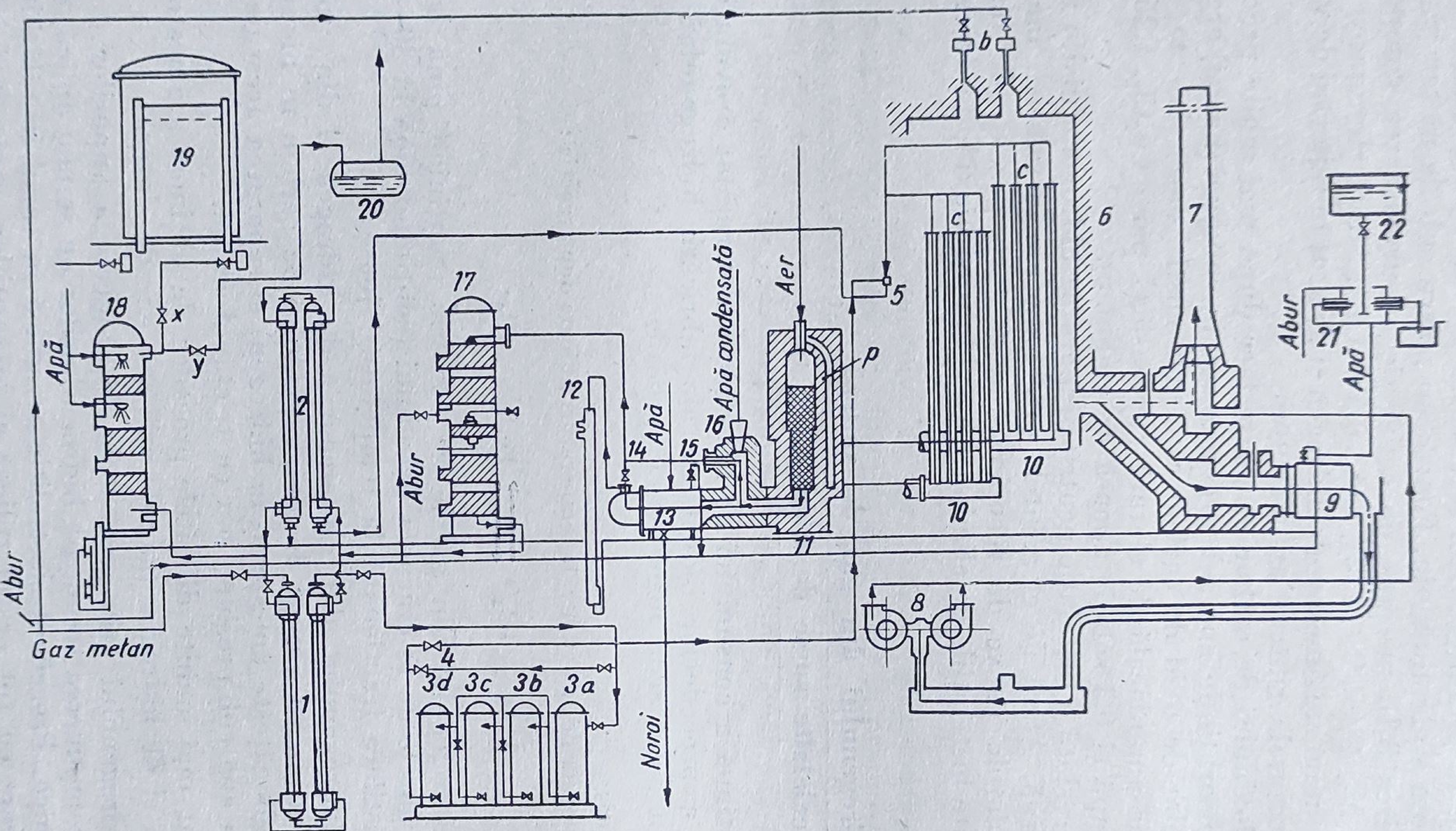


Fig. 80. Schema de circulație a materialelor într-o instalație de cracare a gazului metan:

1 — preîncălzitor pentru gaz metan; *2* — supraîncălzitor de aburi; *3a, 3b, 3c, 3d* — instalație pentru desulfurarea gazului metan; *4* — robinet pentru reglarea debitului de gaz metan; *5* — dispozitive pentru amestecare; *a* — reactoare tubulare pentru cracare; *b* — arzătoare; *6* — cuptor de cracare *7* — coș de tiraj; *8* — ventilatoare pentru gaze arse; *9* — cazan de abur recuperator de căldură; *10* — conductă colectoare pentru gaz cracat; *11* — cuptor pentru arderea finală; *p* — prag de zidărie refractară; *12* — dispozitiv de închidere cu apă; *13* — cazan cu abur recuperator de căldură; *14* — conductă de ocolire; *15* — robinet cu sertar pentru reglare; *16* — cameră de saturare cu apă; *17* — convertor; *18* — răcitor (scruber); *x* — robinet; *y* — robinet; *19* — gazometru; *20* — vas de siguranță; *21* — pompe de alimentare cu apă a cazanelor de abur; *22* — rezervor cu apă de alimentare.

Obținerea hidrogenului din gazele de cocserie sau de cracare necesită instalații speciale de fracționare la temperatură joasă, analoge celor folosite la fabricarea oxigenului. Acest procedeu se aplică atunci cînd aceste instalații sînt necesare și pentru separarea și valorificarea celorlalte gaze din amestec (etenă, etan, acetilenă). Procedeul de fabricație a hidrogenului din gazul de sinteză (preparat prin una din metodele menționate) se aplică pe scară mare și produce hidrogen la un cost scăzut.

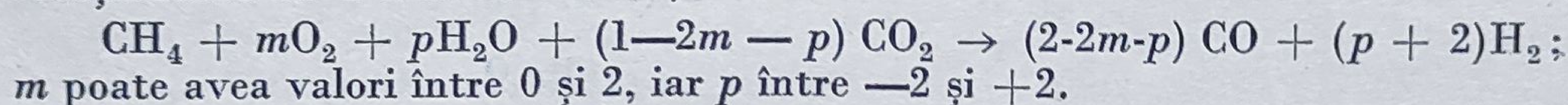
Industrial, se trece un amestec de metan, de abur și de oxigen preîncălzit la 600°C, peste un catalizator de nichel la 1 200°C. Se obține un amestec care conține : 23,8% CO, 69% H_2, 7% CO_2 și 0,2% CH_4.

O parte din oxidul de carbon format reacționează însă mai departe cu vaporii, după reacția bine cunoscută de mai jos :



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -11 \text{ kcal/mol.} \qquad (6)$$

Reacția globală poate fi reprezentată luînd în considerație numai ecuațiile (2), (3), (4), în funcție de numărul de moli de oxigen m și de apă p care reacționează cu 1 mol de metan ;



$$CH_4 + mO_2 + pH_2O + (1-2m-p)\,CO_2 \rightarrow (2\text{-}2m\text{-}p)\,CO + (p+2)H_2;$$

m poate avea valori între 0 și 2, iar p între —2 și +2.

S-a încercat reprezentarea reacției globale rezultate utilizînd sistemul diagramelor ternare[1] în care cele trei direcții de reacție luate în considerație erau figurate în cele trei vîrfuri ale unui triunghi echilateral, iar reacția rezultantă globală era reprezentată de un punct în interiorul triunghiului (Fig. 81).

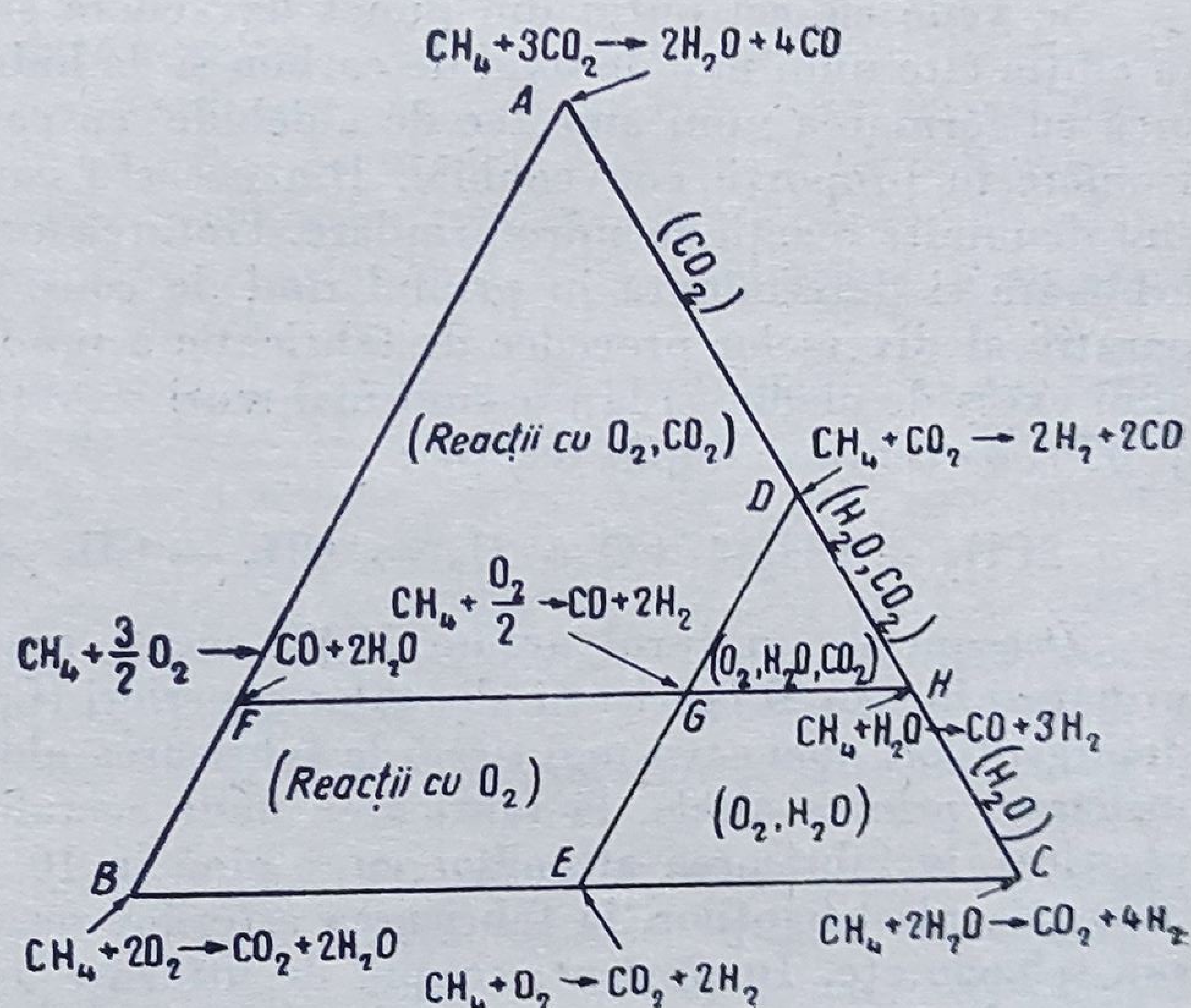


Fig. 81. Reprezentarea domeniilor unora din diferitele reacții posibile între metan, O_2, H_2O, CO și CO_2 în coordonate triunghiulare.

Distanțele de la acest punct la laturile triunghiului sînt egale cu coeficientul stoechiometric molecular al direcției de reacție, figurată în vîrful opus al acestei laturi, în cazul cînd înălțimea triunghiului este luată drept unitate.

Se poate delimita în felul acesta o zonă din interiorul triunghiului, corespunzătoare conversiei exoterme și o alta corespunzătoare conversiei endoterme.

---

[1] J. Meunier, Chim. et Ind., vol. 60, nr. 6 (1948), p. 550.

c. Întrebuințările oxidului de carbon[1]. Sinteze „Oxo"

Principalele întrebuințări ale amestecurilor de oxid de carbon și hidrogen, cunoscute sub denumirile „gaz de sinteză" sau „gaz de apă", sînt : fabricarea benzinei sintetice, fabricarea alcoolului metilic, utilizarea lor ca surse de hidrogen pentru amoniac sau ca sursă de oxid de carbon (cu sau fără hidrogen) pentru sinteze „Oxo" și pentru fabricarea acidului formic și, în sfîrșit, în unele cazuri, utilizarea lor drept combustibil (putere calorică 900—1 000 calorii/m³).

Diversele posibilități de valorificare a acestor amestecuri vor fi discutate odată cu procedeele de hidrogenare în cadrul cărora se încadrează cea mai mare parte din ele.

În acest paragraf, se vor menționa numai cîteva din perspectivele ce le oferă aplicarea reacțiilor oxidului de carbon cu olefinele, cunoscute sub denumirea de reacții sau sinteze „Oxo" și reprezentate prin ecuații de tipul :

$$R{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow \begin{cases} R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}O & 40\% \\ R{-}CH(CH{=}O){-}CH_3 & 60\% \end{cases}$$

Se vede că, cel puțin din punct de vedere stoechiometric, reacția constă în adiția cîte unui mol de oxid de carbon și de hidrogen la dubla legătură olefinică cu formarea unui amestec de aldehide cu catena[2] liniară sau ramificată, izomere în proporții convenabile. Din această cauză reacțiile de tipul acesta sînt denumite reacții de hidroformilare. Tratarea lor la acest paragraf este desigur arbitrară și determinată în primul rînd de considerente privind studiul comparativ al diverselor procedee de fabricație a produșilor oxigenați. În prezența unui exces de olefine și la presiuni mai mari se obțin — cu randamente în jurul a 65% — cetone, după reacția :

$$2CH_2 = CH_2 + CO + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3.$$

Descoperite în jurul anului 1938, aceste reacții au fost aplicate în anii următori în scopul fabricării alcoolilor superiori (C_{10}—C_{18}) utilizați la fabricarea detergenților, apoi ceva mai tîrziu la fabricarea aldehidelor inferioare (C_3 — C_5) utilizate, printre altele, la fabricarea unor acetali macromoleculari (materiale plastice), la fabricarea alcoolilor cu 4 pînă la 10 atomi de carbon utilizați în industria plastifianților, la fabricarea esterilor respectivi cu acizi ftalici, adipic sau sebacic etc. În prezent, cîmpul de utilizare a acestor produși continuă să se extindă și se cunosc instalații industriale pentru diferitele categorii de produse enumerate mai sus cu capacități de producții de ordinul a zeci de mii de tone anual[3].

---

[1] D. M. Rudkowski, în *Bazele tehnologiei și sintezei, petrochimice*, Editura tehnică științifică, Moscova (1960), p. 325; O. Rolen Angew. Ch., vol. 60 (1948), p. 213; W. Reppe, *Progrese recente în domeniul chimiei a acetilenei și a oxidului de carbon*, Springer, Berlin (1949).

[2] A. Keulman, A. Kwantes, Th. van Bovel, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, vol. 67 (1948), p. 298; Fiat, nr. 1 000.

[3] P. Sherwood, Erdöl und Kohle, nr. 10 (1959), p. 20.

1) *Termodinamica și cinetica proceselor „Oxo“.* Reacțiile de tip „Oxo“ sînt reacții exoterme. Căldura de reacție ΔH variază, cu structura olefinei, între 30 și 34 kcal/mol.

Pentru reacțiile de hidroformilare ale etenei și ale propenei s-au stabilit [1] ecuații reprezentînd variația energiei libere de reacție cu temperatura și s-au calculat valorile constantelor de echilibru Kp pentru diferite temperaturi, așa cum se poate vedea în tabela 28.

Tabela 28

Valorile ΔH, ΔZ și K_p pentru reacția de hidroformilare a etenei și propenei

Reacția	ΔH, kcal/mol	ΔZ, kcal/mol	K_p 25°C	K_p 227°C
$CH_2{=}CH_2(g) \xrightarrow{CO(g) + H_2(g)} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O\ (g)$	—34,78	$\Delta Z = -34{,}78 + 58{,}1\ T$	$6{,}5 \times 10^{12}$	324
$CH_3{-}CH{=}CH_2(g) \xrightarrow{CO\ (g) + H_2(g)} (CH_3)_2CH{-}CH{=}O\ (g)$	—31,14	$\Delta Z = -31{,}140 + 61{,}4\ T$	$2{,}5 \times 10^{9}$	1,6

Din examinarea acestor date rezultă că din punct de vedere termodinamic aceste reacții sînt posibile cu conversii mari la 25°C și 1 at. Din același punct de vedere termodinamic însă, este mai favorizată reacția simultană, posibilă în aceste condiții, de hidrogenare a olefinelor pentru care variația lui ΔZ are în aceleași condiții valori numerice negative mai mari decît pentru reacția de hidroformilare.

La temperaturi și presiuni joase însă, în prezența catalizatorilor de cobalt cu acțiune specifică utilizați de obicei în acest scop, viteza ambelor reacții este foarte mică și în aceste condiții reacția nu se poate aplica practic, deși compoziția de echilibru termodinamică este atît de favorabilă.

Viteza reacției de hidroformilare în prezența acestor categorii de catalizatori crește însă cu temperatura și presiunea mult mai repede decît viteza reacției de hidrogenare în prezența acelorași tipuri de catalizatori, ceea ce a permis stabilirea unor condiții de lucru favorabile aplicării industriale a acestor procese.

Într-o serie de studii recente [2] ale reacției de hidroformilare s-a arătat că viteza acestei reacții poate fi reprezentată printr-o ecuație de ordinul I în raport cu concentrația olefinei. Viteza crește cu presiunea parțială a hidrogenului (atunci cînd presiunea oxidului de carbon este constantă), scade cu presiunea parțială a oxidului de carbon (atunci cînd presiunea hidrogenului este constantă) și este proporțională cu concentrația catalizatorului de cobalt.

---

[1] R. Wenner, Chem. Eng. Progr., vol. 45 (1949), p. 184.

[2] G. Natta, R. Ercoli, Castellano, Barbicei, J. Am. Chem. Soc., vol. 79 (1954), p. 4049;
D. Rudkovskii și colab., Lucrările Inst. Chim-Gaz, vol. V (1951);
L. Martin, Brennstoff Chem., vol. 36 (1955), p. 13; Wender, Metlin, Ergun, Sternberg, H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc., vol 78 (1956), p. 20.

1) *Termodinamica și cinetica proceselor „Oxo"*. Reacțiile de tip „Oxo" sînt reacții exoterme. Căldura de reacție ΔH variază, cu structura olefinei, între 30 și 34 kcal/mol.

Pentru reacțiile de hidroformilare ale etenei și ale propenei s-au stabilit [1] ecuații reprezentînd variația energiei libere de reacție cu temperatura și s-au calculat valorile constantelor de echilibru *Kp* pentru diferite temperaturi, așa cum se poate vedea în tabela 28.

Tabela 28

Valorile ΔH, ΔZ și K_p pentru reacția de hidroformilare a etenei și propenei

Reacția	ΔH, kcal/mol	ΔZ, kcal/mol	K_p 25°C	K_p 227°C
$CH_2=CH_2(g) \xrightarrow{CO(g) + H_2(g)} CH_3-CH_2-CH=O\ (g)$	—34,78	$\Delta Z = -34,78 + 58,1\ T$	$6,5 \times 10^{12}$	324
$CH_3-CH=CH_2(g) \xrightarrow{CO\ (g)+H_2(g)} (CH_3)_2CH-CH=O\ (g)$	—31,14	$\Delta Z = -31,140 + 61,4\ T$	$2,5 \times 10^{9}$	1,6

Din examinarea acestor date rezultă că din punct de vedere termodinamic aceste reacții sînt posibile cu conversii mari la 25°C și 1 at. Din același punct de vedere termodinamic însă, este mai favorizată reacția simultană, posibilă în aceste condiții, de hidrogenare a olefinelor pentru care variația lui ΔZ are în aceleași condiții valori numerice negative mai mari decît pentru reacția de hidroformilare.

La temperaturi și presiuni joase însă, în prezența catalizatorilor de cobalt cu acțiune specifică utilizați de obicei în acest scop, viteza ambelor reacții este foarte mică și în aceste condiții reacția nu se poate aplica practic, deși compoziția de echilibru termodinamică este atît de favorabilă.

Viteza reacției de hidroformilare în prezența acestor categorii de catalizatori crește însă cu temperatura și presiunea mult mai repede decît viteza reacției de hidrogenare în prezența acelorași tipuri de catalizatori, ceea ce a permis stabilirea unor condiții de lucru favorabile aplicării industriale a acestor procese.

Într-o serie de studii recente [2] ale reacției de hidroformilare s-a arătat că viteza acestei reacții poate fi reprezentată printr-o ecuație de ordinul I în raport cu concentrația olefinei. Viteza crește cu presiunea parțială a hidrogenului (atunci cînd presiunea oxidului de carbon este constantă), scade cu presiunea parțială a oxidului de carbon (atunci cînd presiunea hidrogenului este constantă) și este proporțională cu concentrația catalizatorului de cobalt.

---

[1] R. Wenner, Chem. Eng. Progr., vol. 45 (1949), p. 184.

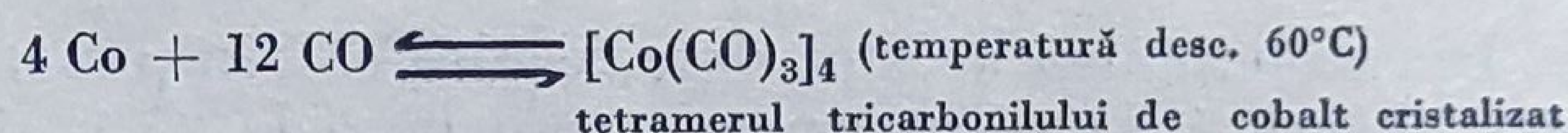
[2] G. Natta, R. Ercoli, Castellano, Barbicei, J. Am. Chem. Soc., vol. 79 (1954), p. 4049;
D. Rudkovskii și colab., Lucrările Inst. Chim-Gaz, vol. V (1951);
L. Martin, Brennstoff Chem., vol. 36 (1955), p. 13; Wender, Metlin, Ergun, Sternberg, H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc., vol 78 (1956), p. 20.

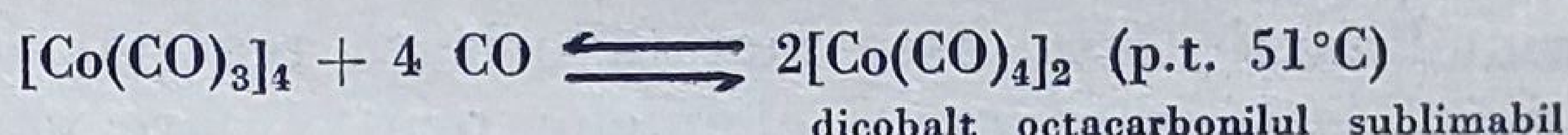
Energia de activare în domeniul de temperaturi 100—128°C este de circa 11,5 kcal/mol.

Trebuie subliniat caracterul particular al procesului de cataliză în acest caz. Într-adevăr, deşi se întrebuinţează un catalizator solid, cinetica reacţiei poate fi reprezentată în funcţie de concentraţia reactanţilor gazoşi — exprimată în presiuni parţiale — şi nu în funcţie de suprafaţa catalizatorului eterogen pe care s-au adsorbit reactanţii şi produşii de reacţie rezultaţi, aşa cum se constată în cazul proceselor de cataliză eterogenă clasice, de exemplu Fischer-Tropsch. Cu alte cuvinte, procesul poate fi tratat ca şi un proces care are loc în sistem omogen. Explicaţia acestui fenomen pare să fie faptul că rolul de catalizator îl joacă carbonilii de cobalt solubili în solvenţi organici formaţi în cursul reacţiei.

Unul din catalizatorii frecvent întrebuinţaţi în reacţiile de hidroformilare este catalizatorul conţinînd circa 30% cobalt, 2% oxid de thoriu, 2% oxid de magneziu şi 66% kiselgur utilizat şi la fabricarea benzinei sintetice prin hidrogenarea oxidului de carbon.

Marea majoritate a cercetătorilor admit că în condiţiile reacţiei (100—200°C, 100—300 at) se formează iniţial dicobalt -octacarbonil $[Co(CO)_4]_2$, tetracobalt dodecarbonil ($[Co(CO)_3]_4$) şi hidrocarbonil de cobalt $HCo(CO)_4$ prin următoarele reacţii reversibile :





Reacţia globală :

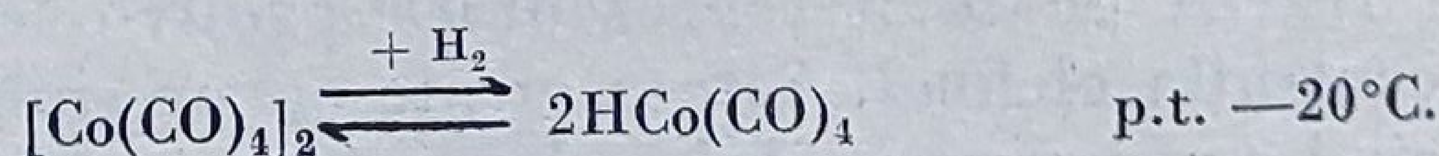


fiind puternic exotermă ($\Delta H = -110$ kcal/mol).

Dicobalt-octocarbonilul poate fi preparat însă şi din carbonatul de cobalt, după reacţia :



Dicobalt-octocarbonilul dă naştere, în prezenţa hidrogenului, hidrocarbonilului de cobalt :



Stabilitatea acestor carbonili de cobalt preparaţi în stare pură pe altă cale [1] a fost studiată [2] la diferite temperaturi şi presiuni parţiale de oxid de

---

[1] W. Hieber, H. Schulten, R. Marin, Angew. Chem., vol. 55 (1942), pp.7, 24; H. Adkins, G. Krsck, J. Am. Chem. Soc., vol. 70 (1948), p. 383; J. Wender, H. Greenfield, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc., vol. 73 (1951) p. 2656.

[2] H. Sternberg, J. Wender, R. Friedel, O. Orchin, J. Am. Chem. Soc., vol. 75 (1953), p. 2717.

carbon, arătîndu-se că la temperatura ordinară aceștia sînt stabili la presiuni de circa 0,5 at CO, iar la temperaturi de 150°C, la presiuni de minimum 40 at CO.

Viteza reacției de descompunere a hidrocarbonilului de cobalt $[HCo(CO)_4]$ poate fi reprezentată printr-o ecuație de ordinul II, iar constanta de viteză a reacției este de circa 3×10^{-3} (moli/l/s).

Acțiunea catalitică specifică a carbonililor de cobalt în sistem omogen este dovedită și prin faptul că în unele procedee, de exemplu, acela al lui Rudkovski [1], se prepară în prealabil o soluție de carbonil de cobalt (în toluen, benzină sau alcooli $C_3 - C_4$), care este apoi utilizată în reactorul de hidroformilare, unde reacția are loc în sistem gaz-lichid (olefină + oxid de carbon + + hidrogen + soluție de carbonili de cobalt) și nu în sistem gaz-lichid-solid (olefină + oxid de carbon + hidrogen + catalizator solid). Procesul poate fi tratat din punct de vedere cinetic drept un proces în sistem omogen pentru că, la presiunea de regim, reacția de hidroformilare are loc cu mare probabilitate în faza lichidă în care s-au dizolvat în concentrații apreciabile și reactanți gazoși.

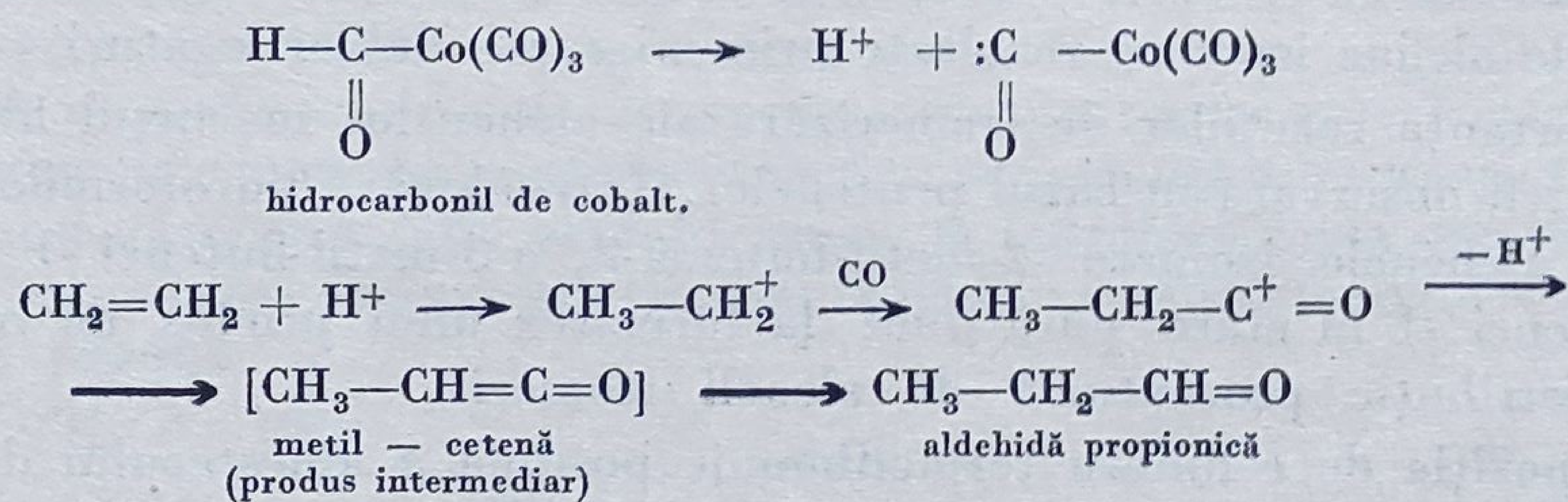
Soluția de carbonil de cobalt se prepară tratînd la 180—200°C și 150—300 at pe catalizator solid (piatră ponce pe care s-a depus cobalt metalic sau oxid de cobalt) în solvent inert amestecuri de oxid de carbon și de hidrogen provenind din gazele reziduale care părăsesc reactorul de hidroformilare.

Mecanismul reacției ulterioare între olefină și carbonilii de cobalt este însă mai puțin cunoscut. S-au propus scheme de reacție, atît radicalice cît și ionice.

Ținînd seama de faptul că hidrocarbonilul de cobalt are proprietățile unui acid protonic puternic, mecanismul reacției ar fi, în cazul etenei, după unii autori [2], următorul :

$$H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Co(CO)_3 \longrightarrow H^+ + :\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Co(CO)_3$$

hidrocarbonil de cobalt.



$$CH_2=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2^+ \xrightarrow{CO} CH_3-CH_2-C^+=O \xrightarrow{-H^+}$$

$$\longrightarrow [CH_3-CH=C=O] \longrightarrow CH_3-CH_2-CH=O$$

metil — cetenă (produs intermediar) ; aldehidă propionică

În condiții de lucru industriale, în sisteme eterogene gaz-solid, reacțiile de formare ale carbonililor de cobalt din oxid de carbon și cobalt metalic depus pe un suport inert au loc cu viteze relativ mici. Pierderile de cobalt de pe suportul solid sînt compensate, după un anumit timp de funcționare, prin tratarea suportului cu o cantitate corespunzătoare de săruri solubile de cobalt (de exemplu cu naftenat de cobalt sau stearat de cobalt).

2) *Reacții de hidroformilare cu alchene de structuri diferite.* S-a văzut mai înainte că la hidroformilarea olefinelor cu dublă legătură terminală se obțin proporții aproximativ egale de aldehide cu catenă liniară și ramificată.

---

[1] D. Rudkovski, A. Tifoli, K. Alekseeva, Him. Nauk prom-st, SSSR, nr. 8 (1959), p. 6.

[2] O. Roelen, citat în F. Asinger, *loc. cit.*, vol. II, p. 665.

La hidroformilarea propenei, se obțin circa 60% aldehidă cu catenă liniară (aldehidă *n* - butirică $CH_3—CH_2—CH_2—CH = O$) și circa 40% aldehidă cu catenă ramificată (aldehidă izobutirică $CH_3—CH—CH = O$), în cazul 1-butenei



și celor două 2-butene izomere (cis și trans) se obțin proporții egale de aldehide cu catenă liniară și ramificată (aldehidă *n*-valerică



$$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH = O$$

și aldehidă izovalerică $CH_3—CH_2—CH—CH = O$). În cazul izobutenei, se



obțin circa 96% aldehidă 3-metil-butirică ($CH_3—CH—CH_2—CH = O$) și



numai 4% aldehidă trimetil-acetică $[(CH_3)_3C—CH = O]$[1].

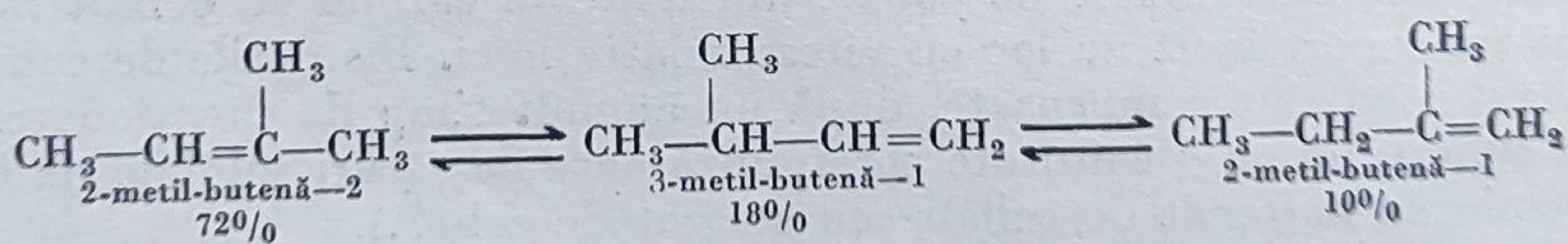
Proporțiile în acești diverși produși s-au determinat prin realizarea reacției de hidroformilare în condiții în care are loc și hidrogenarea aldehidelor formate inițial în alcoolii corespunzători care au fost dozați ca atare.

O serie de studii sistematice [2] asupra distribuției alcoolilor cu diferite structuri, obținuți prin hidrogenarea aldehidelor la hidroformilarea olefinelor $C_4 — C_8$, au arătat că, în cursul acestor reacții au loc și izomerizări prin schimbarea locului dublei legături din olefinele inițiale.

S-a arătat astfel [3] că tratarea olefinelor cu unii carbonili metalici în absența oxidului de carbon în exces și a hidrogenului la 150°C, duce la formarea unui amestec de olefine izomere rezultate prin migrarea dublei legături.

Importanța reacțiilor de izomerizare ale alchenelor în cursul hidroformilării poate fi observată în cazul pentenelor. Într-adevăr, hidroformilarea fiecăreia din alchenele izomere 2-metil-butenei-2, a 3-metil-butenei -1 și a 2-metil-butenei -1 în stare pură duce la formarea unui produs de reacție cu aceeași distribuție procentuală de alcooli izomeri.

Compoziția de echilibru termodinamic posibilă a amestecului de izomeri la temperatura la care are loc reacția de hidroformilare (circa 200°C) este următoarea :

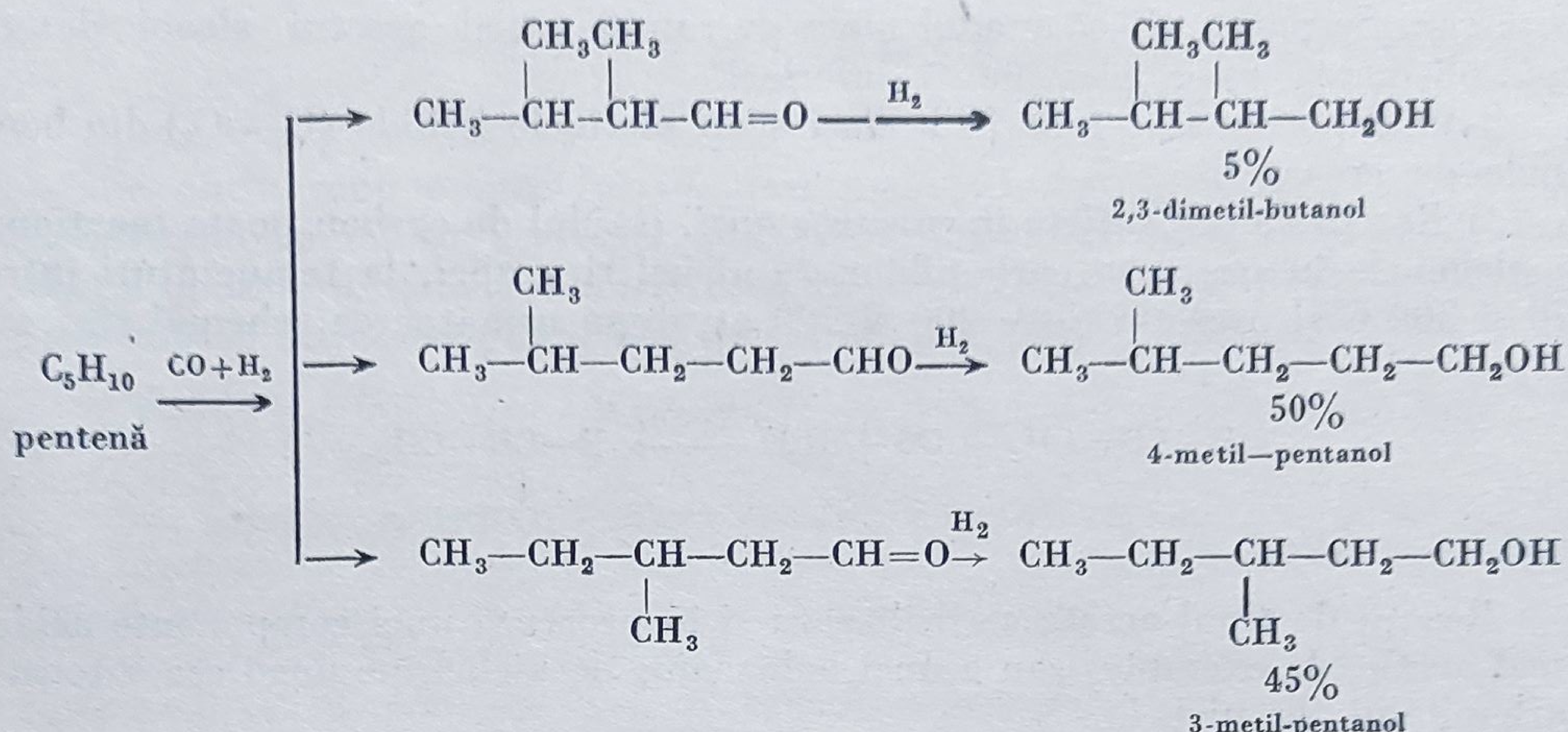


[1] Wender, Feldman, Metlin, Gwymr, Orchin, J. Am. Chem, Soc., vol. 77 (1955), p. 5760; Wender, Metlin, Sternberg, Greenfield, J. Am. Chem. Soc., vol. 76 (1956), p. 45.

[2] O mare parte din aceste lucrări sînt discutate în F. Asinger, *loc. cit.*, vol. II, pp. 650, 874.

[3] F. Asinger, *ibid.*, pp. 663, 664, 673.

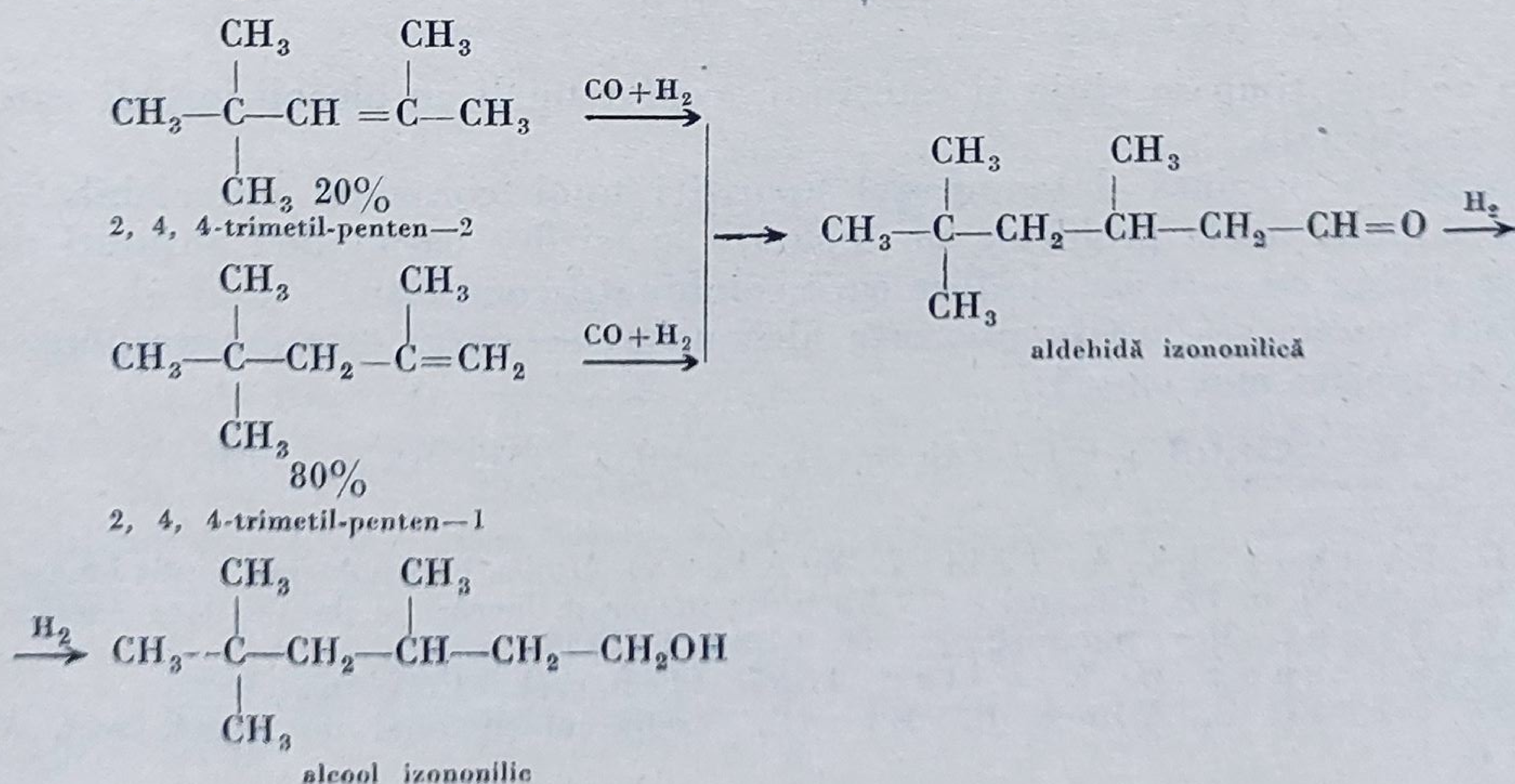
Compoziția alcoolilor C_5 rezultați experimental prin hidroformilare și hidrogenare ulterioară a aldehidelor obținute în prima etapă, plecînd de la oricare din aceste pentene izomere, este :



Se vede că viteza formării produșilor de hidroformilare din alchenele mai puțin stabile termodinamic (2-metil-buten — 1 și 3-metil-buten — 1) este mai mare decît viteza de hidroformilare a alchenei, termodinamic mai stabile (2-metil-buten—2), și deci are loc deplasarea echilibrului de izomerizare către formarea componentelor care au ieșit din sistem.

În aceleași lucrări s-a arătat că viteza reacțiilor de adiție a grupei carbonilice la un atom de carbon terțiar sau la un atom de carbon vecin cu un atom de carbon cuaternar este practic nulă. De asemenea, viteza de adiție a grupei carbonil la un atom de carbon vecin cu un atom de carbon terțiar este foarte redusă.

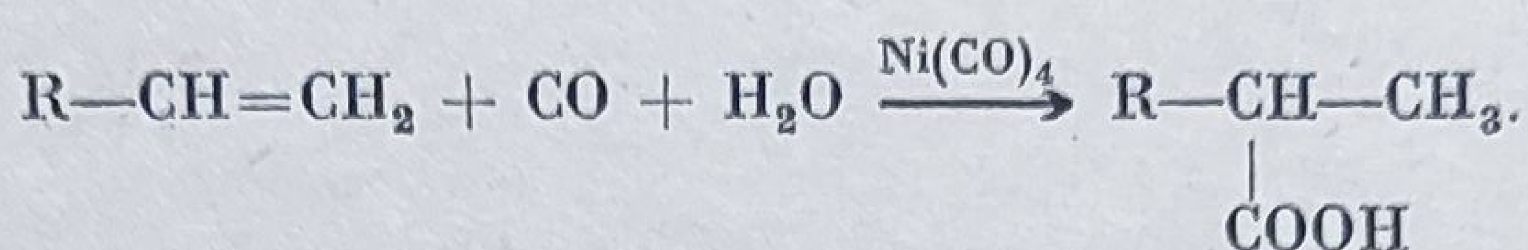
Toate aceste constatări experimentale scot în evidență importanța factorului steric în această reacție. Din aceleași cauze, la hidroformilarea amestecului de izooctene izomere — obținut intermediar la fabricarea izooctanului — se obține un singur produs :



Hidrogenarea ulterioară a acestei aldehide duce la un alcool izononilic (3, 5, 5-trimetil-hexanol—1), a cărui întrebuințare la fabricarea plastifianților a fost luată în considerație datorită bazei largi de materie primă existentă în acest caz. Se pare însă că gradul mare de ramificare al acestui alcool determină obținerea unor plastifianți inferiori.

S-au experimentat însă în același scop olefinele lichide (C_6—C_8) din benzinele de cracare[1].

3) *Reacții de carbonilare în prezența apei.* Oxidul de carbon poate reacționa cu alchenele în prezența carbonililor de nichel și a apei, la temperaturi între 170 și 300°C și presiuni între 200 și 700 at, după următoarea schemă[2] :



$$R—CH{=}CH_2 + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} R—CH(COOH)—CH_3.$$

Reacții de tipul acesta se realizează și în prezența unei componente acide (acid acetic, de exemplu) sau a unei halogenuri de nichel, pe lîngă cea a tetracarbonilului de nichel.

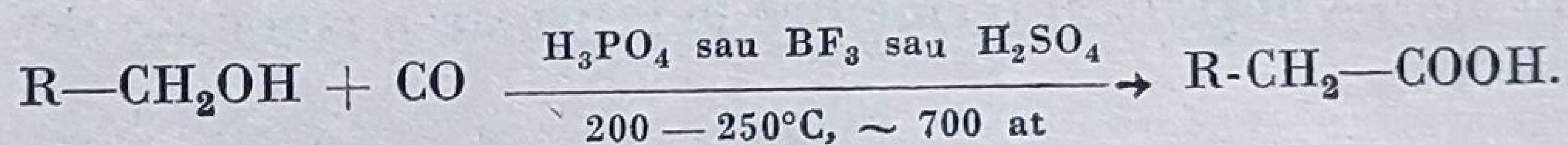
În cazul etenei, se obține acid propionic, în cazul propenei, acid izobutiric, iar în cazul 2-butenei are loc o izomerizare a catenei de atomi de carbon cu formare de acid trimetilacetic (acid pivalic) :



$$CH_3—CH = CH — CH_3 + CO + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3C\text{-}COOH.$$

După unele lucrări recente[3], se pot obține, în prezența hidrocarbonililor de fier $[HFe_3(CO)_{11}]^-$ și pentru anumite raporturi între reactanți, în condiții mult mai blînde alcooli.

În același mod pot reacționa cu oxidul de carbon și combinații organice conținînd grupe funcționale cu hidrogen mobil, ca, de exemplu, alcoolii :



$$R—CH_2OH + CO \xrightarrow[200-250°C,\ \sim 700\ at]{H_3PO_4\ sau\ BF_3\ sau\ H_2SO_4} R\text{-}CH_2—COOH.$$

În același timp se obțin și esteri (ai acizilor finali cu alcooli inițiali care nu au reacționat).

Procedeul prezintă dezavantajul apariției unor coroziuni apreciabile în reactor și pune unele probleme de separare a acizilor carboxilici obținuți de fluorura de bor cu care aceștia formează combinații complexe.

Dacă reacția se face în prezența alchenelor, se obțin esterii corespunzători în proporție mai mare[4] :



$$R' — CH_2OH + CO + CH_2 = CH_2 \longrightarrow R' — CH_2COOCH_2 — CH_3$$

---

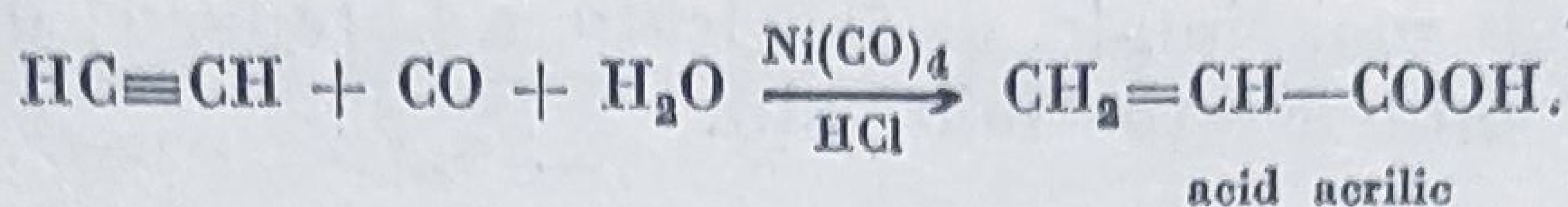
[1] D. Rudkovski, A. Trifel, K. Aleev, Hmiia i tehnologhia topliv i masel, SSSR, nr. 6 (1958), p. 17; *ibid.*, nr. 8 (1959), p. 6; în aceste lucrări se dau și date cinetice.

[2] W. Reppe, Rev. combustibile, vol. 9, fasc. 6 (1955), p. 501.

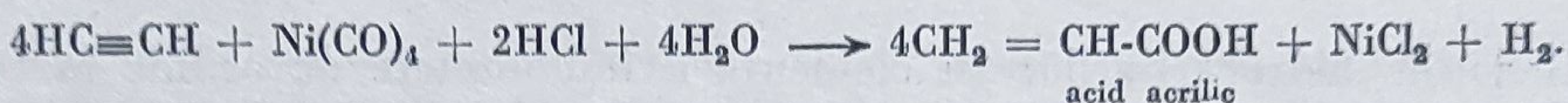
[3] N. Kutepov, H. Kindler, Angew. Chem., vol. 72 (1960), p. 802.

[4] G. Natta, P. Ping, R. Ercoli, Congresul Mondial de petrol, sect. V (1951), p. 1.

4) *Reacțiile oxidului de carbon cu acetilena.* Oxidul de carbon reacționează cu acetilena în condiții mai blînde (temperaturi între 40 și 50°C și presiuni apropiate de presiunea atmosferică) în mod analog[1] :

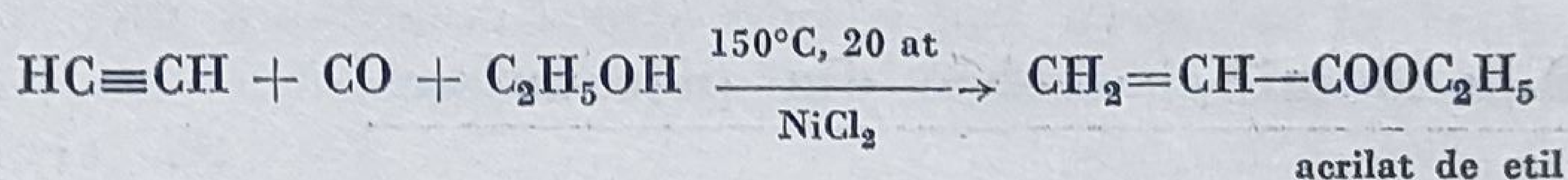


Se obțin randamente foarte mari realizînd reacția în sistem gaz-lichid. Se introduc simultan acetilenă și tetracarbonil de nichel (p.f. 43°C) într-o soluție apoasă de acid clorhidric, ceea ce permite, în același timp, recuperarea nichelului și formarea produsului de carbonilare după reacția:



Din soluția apoasă de clorură de nichel rezultată, nichelul se recuperează prin intermediul hexaminei $[Ni(NH_3)_6Cl_2]$ care, tratată la 170°C și circa 200 at cu oxid de carbon, dă din nou tetracarbonil de nichel.

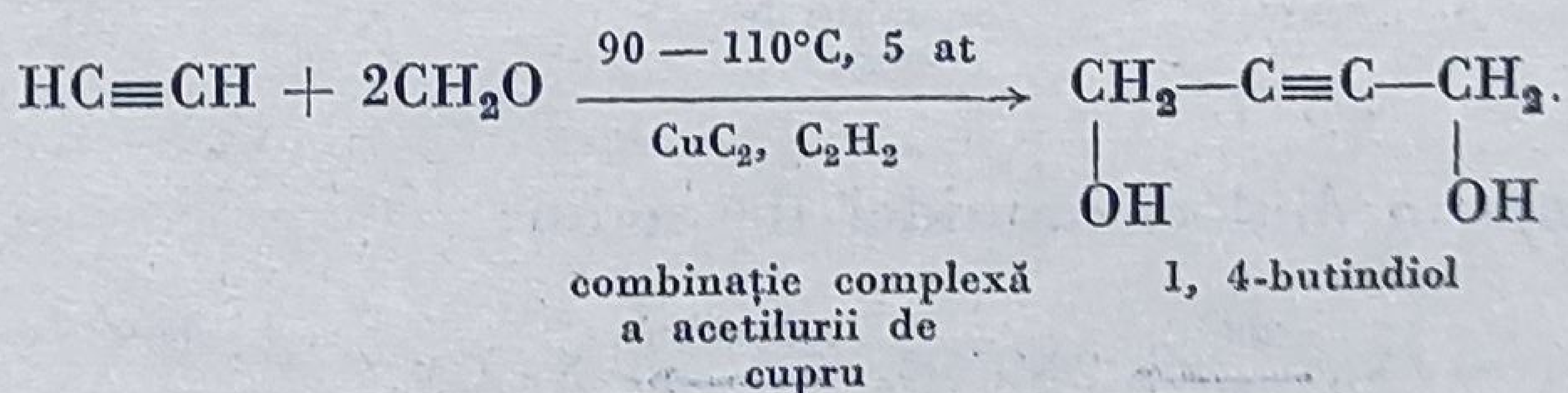
Dacă în locul apei se utilizează un alcool, se obțin esteri ai acidului acrilic, mult utilizați în industria produșilor macromoleculari :



Reacții analoge cu mercaptani, amine și acizi carboxilici, conduc, respectiv, la tioesteri, amide *N*-substituite, și anhidride mixte ale acidului acrilic.

În același mod se pot adiționa la acetilenă derivați carbonilici (aldehide sau cetone).

S-a aplicat astfel pe scară industrială[2] reacția de adiție a formaldehidei la acetilenă, care conduce la 1,4-butindiol. Se lucrează în soluție apoasă sub presiune, în prezența unei acetiluri de cupru sau a unui amestec de acetilură de cupru și acetilură de bismut, aceasta din urmă avînd rolul de a inhiba formarea cuprenului. Formarea 1,4-butindiolului are loc după următoarea reacție :



În fază lichidă, efectul termic este de circa — 22 kcal/mol, pe cînd în fază gazoasă este apreciabil mai mare, de circa — 55 kcal/mol.

Catalizatorul se formează în cursul procesului prin reacția dintre acetilenă și oxizii de cupru și de bismut depuși de silicagel (12% Cu și 3% Bi).

Se realizează randamente de circa 90% în 1,4-butindiol. Acesta este obținut sub forma unor soluții apoase de circa 35 — 40% concentrație.

---

[1] W. Reppe, Annalen der Chemie, tom 560 (1948), p. 1;
BOIS, 266; BOIS, 355; FIAT, 933.

[2] BIOS, 367. Se descriu instalații cu o capacitate de producție pînă la 25 000 t/an; CIOS, 24/19.

1,4-butindiolul este supus mai departe, chiar în aceste soluții, hidrogenării la presiuni ridicate și temperaturi între 40 și 130°C, în prezența unor catalizatori de nichel-cupru în 1,4-butandiol, utilizat la fabricarea butadienei. Procedeele moderne, mult mai simple, de fabricație a butadienei din butan au diminuat mult importanța acestor fabricații.

14. UNELE REACȚII ALE HIDROCARBURILOR CU AZOTUL ȘI CU SULFUL, DE IMPORTANȚĂ INDUSTRIALĂ

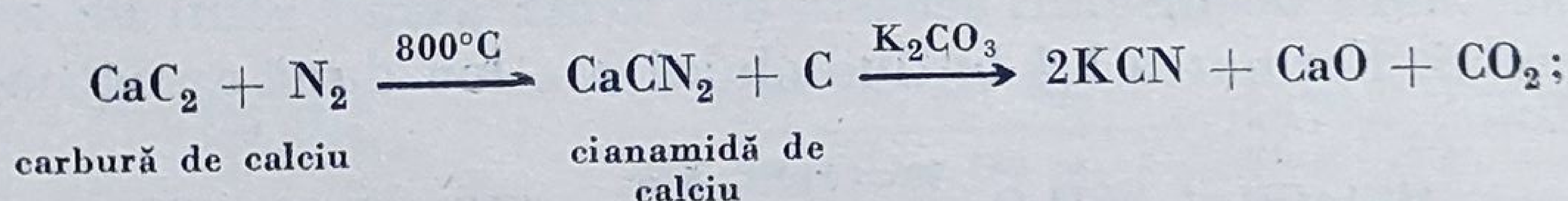
Reacțiile hidrocarburilor cu elemente avînd numere de ordine în tabelul periodic superioare numărului de ordine al carbonului (6), ca, de exemplu, reacțiile cu azotul (număr de ordine 7) și cu sulful (număr de ordine 16) ar putea fi considerate în oarecare măsură analoge reacțiilor de oxidare (oxigenul avînd număr de ordine 8). Dintre acestea, reacțiile de formare ale acidului cianhidric și ale sulfurii de carbon sînt aplicate de cîțiva ani pe scară industrială.

a. Fabricarea acidului cianhidric din hidrocarburi [1]

Creșterea consumului de cianuri, întrebuințate în procedeele de prelucrare a minereurilor, la galvanizare, în combaterea paraziților agricoli, și de acid cianhidric, utilizat în industria produșilor macromoleculari acrilici, a determinat ameliorarea procedeelor vechi de fabricație a cianurilor.

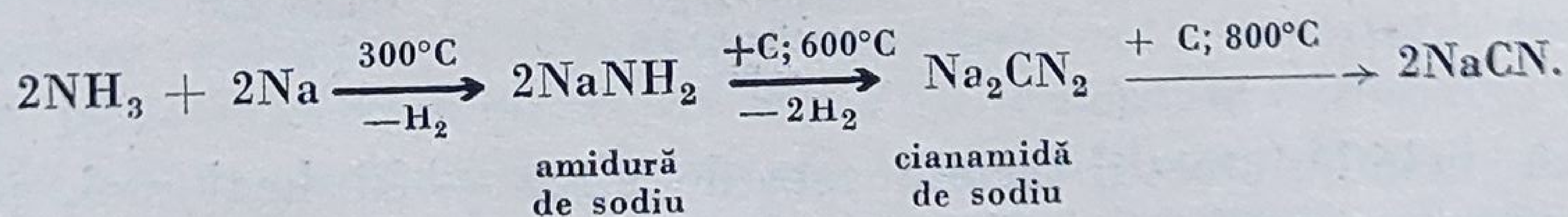
În procedeele mai vechi, cianurile alcaline se fabricau prin reacții de tipul următor:

— prin intermediul cianamidei de calciu:



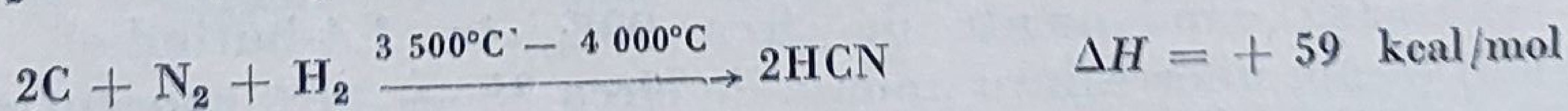
$$\underset{\text{carbură de calciu}}{CaC_2} + N_2 \xrightarrow{800°C} \underset{\text{cianamidă de calciu}}{CaCN_2} + C \xrightarrow{K_2CO_3} 2KCN + CaO + CO_2;$$

— prin intermediul cianamidei de sodiu:



$$2NH_3 + 2Na \xrightarrow[-H_2]{300°C} \underset{\text{amidură de sodiu}}{2NaNH_2} \xrightarrow[-2H_2]{+C;\ 600°C} \underset{\text{cianamidă de sodiu}}{Na_2CN_2} \xrightarrow{+\ C;\ 800°C} 2NaCN.$$

Acid cianhidric se formează și direct din elemente, la temperatura arcului electric, după reacția puternic endotermă:



$$2C + N_2 + H_2 \xrightarrow{3\,500°C - 4\,000°C} 2HCN \qquad \Delta H = +59 \text{ kcal/mol}$$

[1] L. Andrusoff, Angew. Chemie, vol. 8,593 (1935); Bull. Soc. Chim. France (1951), pp. 18, 45; G. Fastowski, *Metanul*, Editura de stat, Moscova (1947); F. Endter, Chemie Ingenieur, Nr. 5 (1958), p. 305; G. Flamond și colab., Chim. et Ind., vol. 81 (1959), p. 139; O. Rice, J. Grelecki, J. Phys. Chem., vol. 6 (1957), p. 830; U. Maffezzoni, La Chimica e l'Industria (1953), p. 842.

De asemenea se obține acid cianhidric prin reacția :



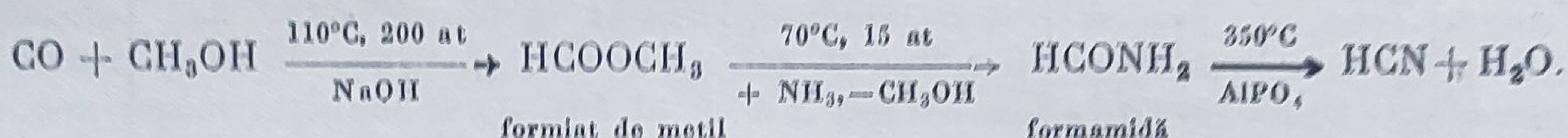
$$CO + NH_3 \xrightarrow[500^\circ C]{Al_2O_3} HCN + H_2O \qquad \Delta H = +10 \text{ kcal/mol.}$$

Conversiile de echilibru la temperaturile la care viteza reacției este suficientă pentru aplicații industriale sînt foarte mici (de exemplu 2% la 450°C). Pentru a obține o conversie de circa 65% la 700°C este necesar să se întrebuințeze un mare exces de oxid de carbon (circa 20 moli CO la 1 mol NH_3), astfel încît are loc reacția :



$$2\,CO + NH_3 \longrightarrow HCN + CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = 5\text{kcal/mol.}$$

S-a fabricat[1] acid cianhidric din oxid de carbon și prin următoarea succesiune de reacții:



$$CO + CH_3OH \xrightarrow[NaOH]{110^\circ C,\ 200\ at} \underset{\text{formiat de metil}}{HCOOCH_3} \xrightarrow[+NH_3,\ -CH_3OH]{70^\circ C,\ 15\ at} \underset{\text{formamidă}}{HCONH_2} \xrightarrow[AlPO_4]{350^\circ C} HCN + H_2O.$$

Mult studiate au fost reacțiile de formare a acidului cianhidric din hidrocarburi și azot sau amoniac. Aceste reacții pot avea loc la temperaturi mai joase decît reacțiile de formare a acidului cianhidric din elemente, așa cum se vede[2] din tabela 29.

Tabela 29

Temperaturile pentru care $\Delta Z = 0$ și valorile ΔH 25°C pentru unele de reacții de formare a HCN

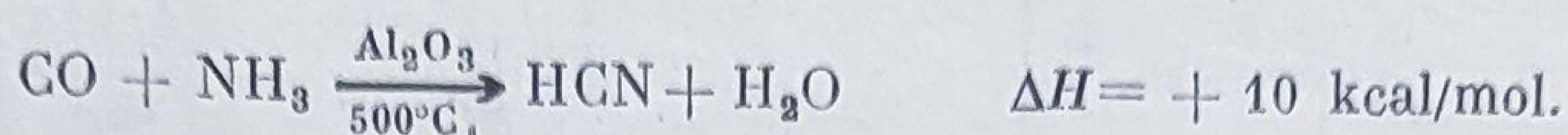
Reacția	$\Delta Z = 0$ la °C	ΔH 25°C
$CH_4 + 1/2\,N_2 \longrightarrow HCN + 1{,}5\,H_2$	1 205	+ 49 kcal/mol
$1/2\,C_2H_2 + 1/2\,N_2 \longrightarrow HCN$	1 090	+ 4 kcal/mol
$CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2$	760	+60 kcal/mol
$1/2\,C_2H_2 + NH_3 \longrightarrow HCN + 1{,}5H_2$	335	+15 kcal/mol
$C + 1/2N_2 + 1/2H_2 \longrightarrow HCN$	2 892	+29 kcal/mol
$C + NH_3 \longrightarrow HCN + H_2$	900	+42 kcal/mol

Se vede că toate aceste reacții sînt endoterme, dar că nivelul de temperatură la care reacția devine termodinamic posibilă este mult mai ridicat pentru reacțiile de formare a acidului cianhidric din elemente, apreciabil mai scăzut pentru reacțiile de formare din hidrocarburi și azot și cel mai scăzut pentru reacțiile de formare din hidrocarburi și amoniac.

Un progres real a constituit aplicarea procedeului Andrusoff, în care căldura necesară procesului endoterm este furnizată prin arderea simultană a unei

[1] CIOS, 27/92.
[2] R. Goldstein, loc. cit., p. 363.

De asemenea se obține acid cianhidric prin reacția :



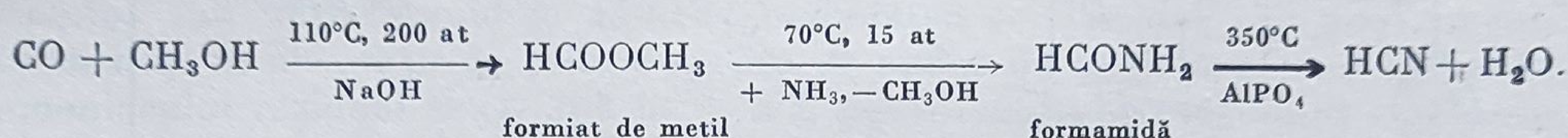
$$CO + NH_3 \xrightarrow[500°C]{Al_2O_3} HCN + H_2O \qquad \Delta H = +10 \text{ kcal/mol.}$$

Conversiile de echilibru la temperaturile la care viteza reacției este suficientă pentru aplicații industriale sînt foarte mici (de exemplu 2% la 450°C). Pentru a obține o conversie de circa 65% la 700°C este necesar să se întrebuințeze un mare exces de oxid de carbon (circa 20 moli CO la 1 mol NH_3), astfel încît are loc reacția :



$$2\,CO + NH_3 \longrightarrow HCN + CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = 5 \text{kcal/mol.}$$

S-a fabricat[1] acid cianhidric din oxid de carbon și prin următoarea succesiune de reacții:



$$CO + CH_3OH \xrightarrow[NaOH]{110°C,\ 200\ at} \underset{\text{formiat de metil}}{HCOOCH_3} \xrightarrow[+\ NH_3,\ -CH_3OH]{70°C,\ 15\ at} \underset{\text{formamidă}}{HCONH_2} \xrightarrow[AlPO_4]{350°C} HCN + H_2O.$$

Mult studiate au fost reacțiile de formare a acidului cianhidric din hidrocarburi și azot sau amoniac. Aceste reacții pot avea loc la temperaturi mai joase decît reacțiile de formare a acidului cianhidric din elemente, așa cum se vede[2] din tabela 29.

Tabela 29

Temperaturile pentru care $\Delta Z = 0$ și valorile ΔH 25°C pentru unele de reacții de formare a HCN

Reacția	$\Delta Z = 0$ la °C	ΔH 25°C
$CH_4 + 1/2\,N_2 \longrightarrow HCN + 1,5\ H_2$	1 205	+ 49 kcal/mol
$1/2\ C_2H_2 + 1/2\,N_2 \longrightarrow HCN$	1 090	+ 4 kcal/mol
$CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2$	760	+60 kcal/mol
$1/2\ C_2H_2 + NH_3 \longrightarrow HCN + 1,5H_2$	335	+15 kcal/mol
$C + 1/2N_2 + 1/2H_2 \longrightarrow HCN$	2 892	+29 kcal/mol
$C + NH_3 \longrightarrow HCN + H_2$	900	+42 kcal/mol

Se vede că toate aceste reacții sînt endoterme, dar că nivelul de temperatură la care reacția devine termodinamic posibilă este mult mai ridicat pentru reacțiile de formare a acidului cianhidric din elemente, apreciabil mai scăzut pentru reacțiile de formare din hidrocarburi și azot și cel mai scăzut pentru reacțiile de formare din hidrocarburi și amoniac.

Un progres real a constituit aplicarea procedeului Andrusoff, în care căldura necesară procesului endoterm este furnizată prin arderea simultană a unei

---

[1] CIOS, 27/92.
[2] R. Goldstein, loc. cit., p. 363.

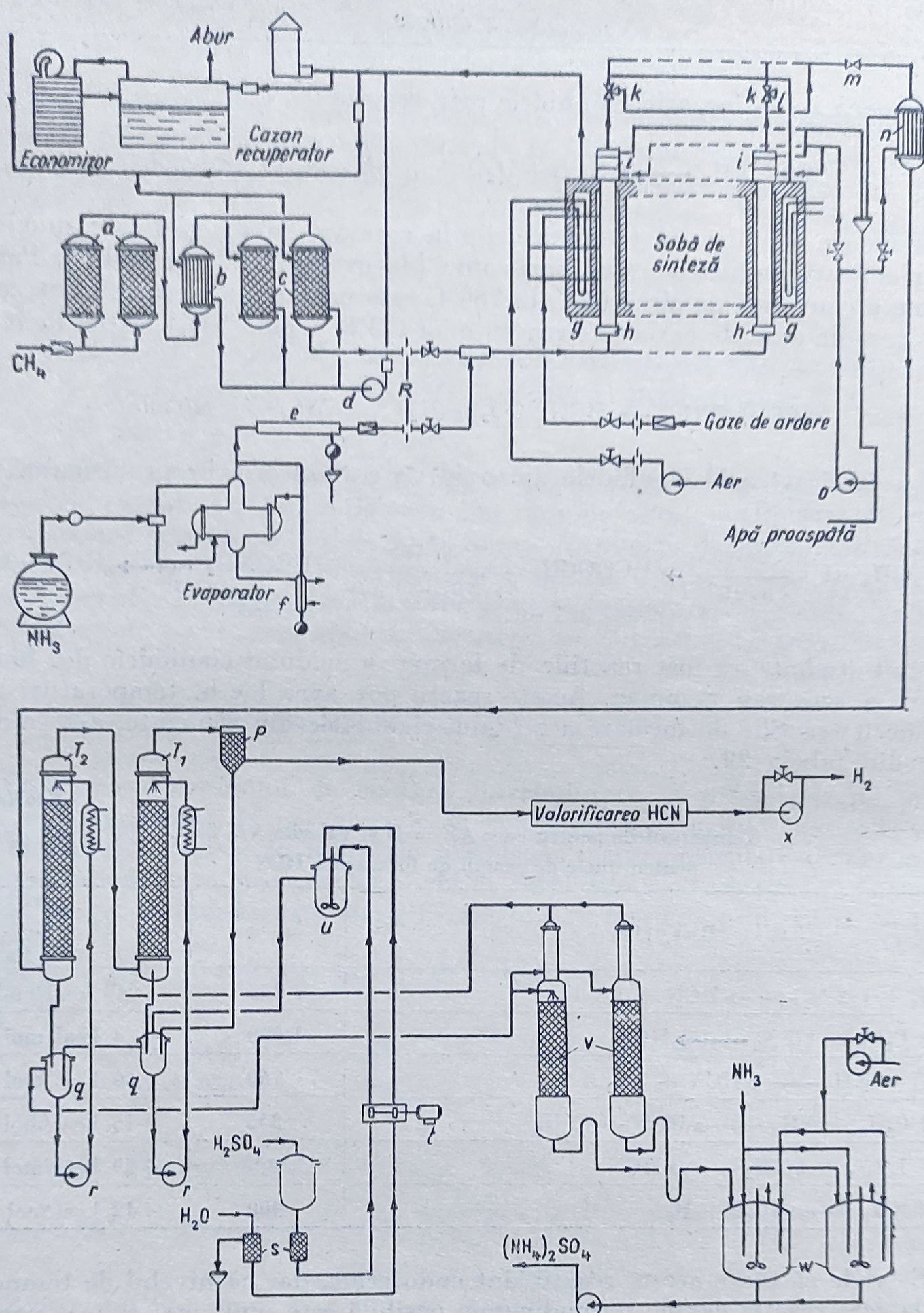
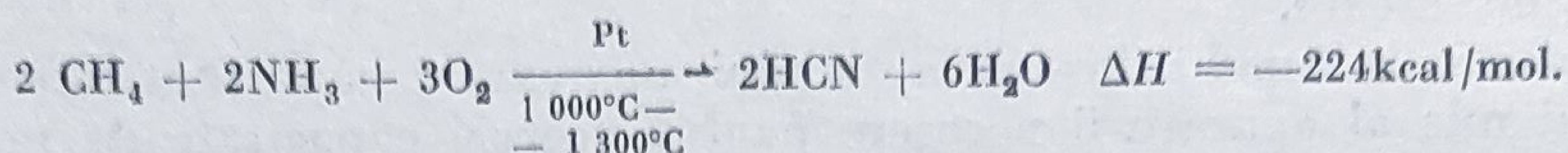


Fig. 82. Schema de principiu a unei instalații de fabricație a acidului cianhidric:

a — coloane cu cărbune activ; *b* — preîncălzitor de metan; *c* — coloane cu sodă și var; *d* — suflantă pentru transportul gazelor de ardere prin preîncălzitor și prin coloanele cu sodă și var; *e* — supraîncălzitor pentru amoniac evaporat; *f* — evaporator pentru amoniac; *R* — conductă de reglare pentru amestecul amoniac/metan; *g* — preîncălzitor pentru aerul necesar arderii; *h* — distribuitor de gaze sub camera sobei; *i* — dispozitiv de susținere a țevilor deasupra camerelor; *k* — robinet cu trei căi, care permite legarea separată a camerelor cu conducta de evacuare 1; *l* — conductă de colectare pentru gazul reacționat; *m* — Robinet cu trei căi pentru evacuarea gazelor de reacție pentru a fi arse, în cazul defecțiunilor de funcționare; *n* — răcitor pentru gaze; *o* — pompă de recirculare pentru apa de răcire, la dispozitivul de susținere a țevilor; l_1 și l_2 — coloane de spălare cu acid sulfuric; *p* — separator de lichid; *q* — rezervoare intermediare pentru coloanele l_1 și l_2; *r* — pompe de recirculare pentru acid sulfuric; *s* — filtre pentru apă și acid sulfuric; *t* — pompe de dozare pentru apă și acid sulfuric; *u* — rezervor de amestecare a acidului sulfuric; *v* — coloane pentru desorbția acidului cianhidric dizolvat în sulfatul de amoniu, în care are loc neutralizarea urmelor de acid cianhidric; *x* — suflantă pentru gaze reziduale.

părţi din reactanţi în prezenţa platinei drept catalizator, reacţia globală formulîndu-se astfel:



$$2\,CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow[1\,000°C-1\,300°C]{Pt} 2HCN + 6H_2O \quad \Delta H = -224 kcal/mol.$$

Amestecul de gaze introdus în reactor conţine circa 12 — 13% metan, 11 — 12% amoniac, iar restul (circa 74 — 75%) este aer.

În gazele de reacţie se obţin circa 6 — 8% acid cianhidric. De remarcat viteza foarte mare a reacţiei, timpul de contact fiind de ordinul 1/10 000 s. Pe o sită de platină de circa 25 cm² se pot obţine circa 0,4 t acid cianhidric în 24 ore.

Datorită acestor timpi de contact foarte reduşi, cantitatea mare de apă formată în reacţie nu determină o hidroliză apreciabilă a produsului de reacţie. Acestea sînt răcite rapid la 150°C („îngheţarea echilibrului") şi apoi trecute în turnuri de absorbţie cu soluţie apoasă de sulfat de amoniu pentru absorbţia amoniacului rezidual şi cu apă la + 5°C pentru absorbţia acidului cianhidric din care este recuperat prin fracţionare sau sub forma de soluţii apoase de cianură de sodiu. În alte procedee se lucrează în absenţa aerului[1].

În literatură se indică randamente în acid cianhidric între 65 şi 91% în raport cu metanul şi între 60 şi 83% în raport cu amoniacul. Schema de principiu a uneia din instalaţiile descrise în literatură este dată de figura 82.

O instalaţie industrială de acest tip s-a construit şi la noi în ţară.

b. Fabricarea sulfurii de carbon din metan şi sulf[2]

Creşterea consumului de sulfură de carbon este determinată în special de creşterea producţiei de fibre sintetice de tipul viscozei în a căror fabricaţie se utilizează cantităţi mari de sulfură de carbon.

Deşi reacţiile hidrocarburilor cu sulful, cu formare de sulfură de carbon şi de hidrogen sulfurat, erau cunoscute de mult timp, ele nu au fost aplicate pe scară semiindustrială sau industrială decît în ultimii 10 ani. Şi acum, o mare parte din producţia mondială de sulfură de carbon este obţinută din sulf şi mangal, în cuptoare electrotermice sau chiar în retorte încălzite cu gaz de generator[3].

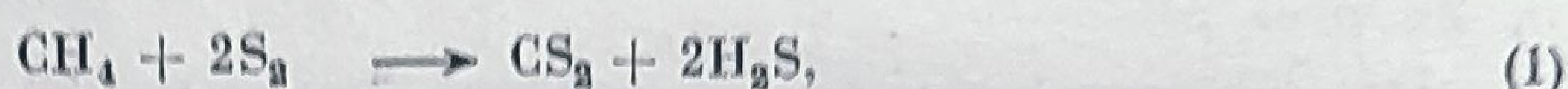
Avantajele utilizării metanului la fabricarea sulfurii de carbon în locul mangalului sînt însă apreciabile şi se datoresc, în primul rînd, uşurinţei lui de manipulare. Datorită volumului aparent mare, costul operaţiilor de transport şi manipulare a mangalului reprezintă o proporţie importantă din preţul de

[1] R. Mihail, I. Herşcovici, Rev. Chimie A.S.I.T., nr. 7—8 (1958), p. 412.
[2] I. Cioporov, A. Savciuk, Him. Nauk prom-st, SSSR, nr. 8 (1958), p. 16. În această lucrare se găseşte o bibliografie completă. H. Folkins, E. Miller, H. Henning, Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1950), p. 2202; D. Stuel, Ind. Eng. Chem., vol. 41 (1949), p. 1968.
[3] S. Zok, G. Smelkov, J. vses. him. ob. im. D. Mendeleeva, SSSR, nr. 1 (1961), p. 44. În această lucrare se găsesc numeroase date economice.

cost al sulfurii de carbon (un vagon de 16 t poate transporta numai circa 6 t mangal). Pe lîngă aceasta, introducerea mangalului în fabricație necesită o operație de uscare.

În sfîrșit, în cazul utilizării metanului, un avantaj important este volumul mult mai mic al aparaturii necesare pentru aceeași capacitate de producție. Într-adevăr pentru a produce 50 t sulfură de carbon în 24 ore sînt necesare în cazul utilizării mangalului 11 cuptoare electrotermice și în cazul utilizării metanului numai 2 reactoare. Posibilitățile de control și automatizare sînt de asemenea mai mari.

Principalele reacții ale metanului cu sulful la temperaturi în jurul a 1 000°C sînt următoarele:



$$CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S, \quad (1)$$



$$CH_4 + S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2, \quad (2)$$



$$CH_4 + 2H_2S \longrightarrow CS_2 + 4H_2. \quad (3)$$

Toate aceste reacții sînt endoterme.

Variația energiei libere cu temperatura pentru aceste reacții este dată[1] pentru reactanți în stare gazoasă în graficul din figura 83.

Conversia de echilibru după reacțiile (1) și (2) este, practic, completă la temperaturi în jurul a 500°C. Conversia de echilibru în sulfură de carbon după reacția (3) este de circa 5% la 500°C și de circa 35% la 800°C.

O serie de studii cinetice ale acestor reacții sînt rezumate și discutate de J. Ciоporov[2]. Din aceste studii rezultă că viteza reacțiilor de formare a sulfurii de carbon este apreciabil mărită în prezența catalizatorilor de gel de silice și oxid de aluminiu. Efecte analoge au și oxizii de vanadiu, mangan, cupru, cobalt, sulfură de fier etc.

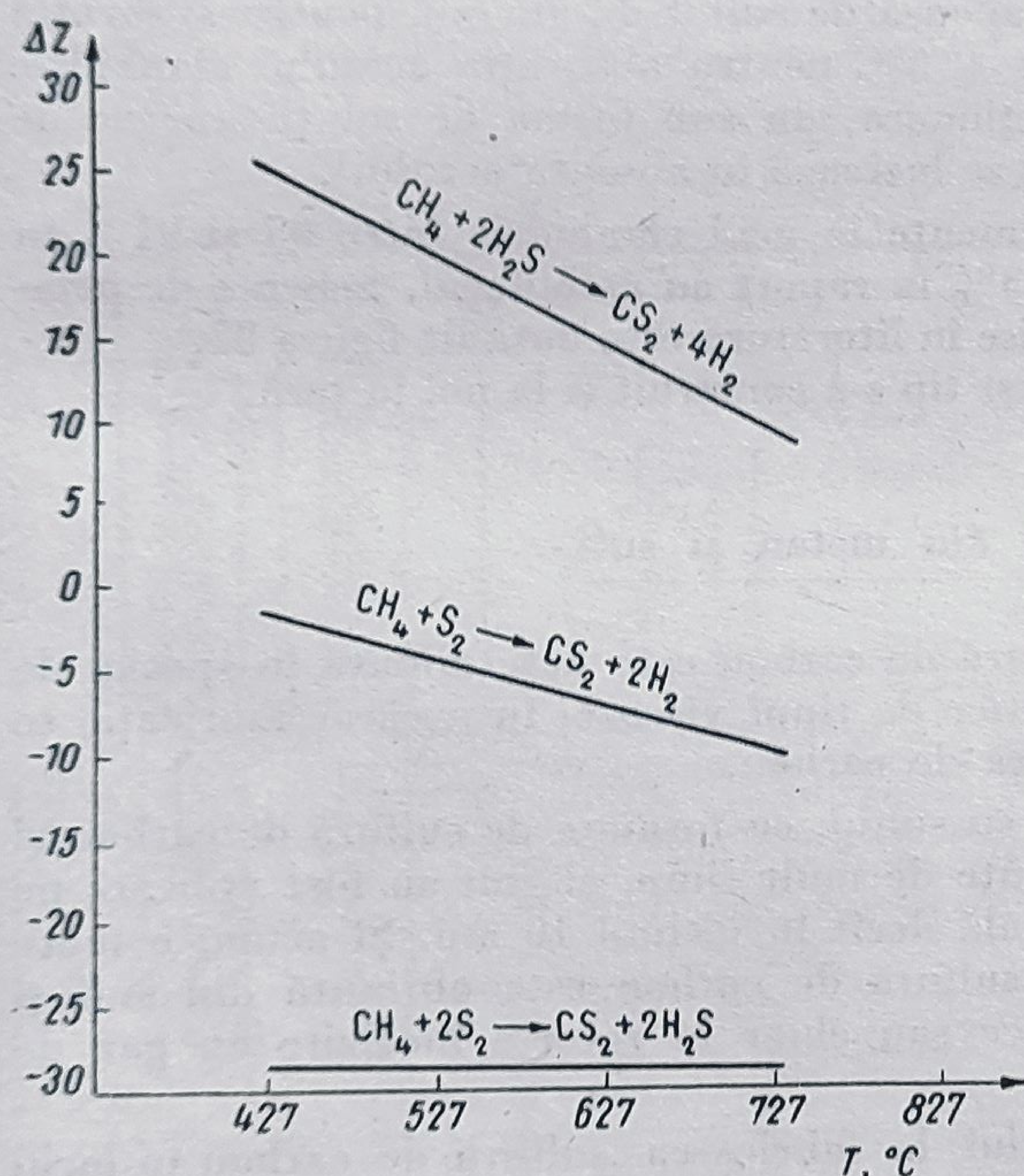


Fig. 83. Variația energiei libere cu temperatura pentru unele reacții de formare a CS_2 din metan.

În prezența gelului de silice și a oxidului de aluminiu s-au atins, la circa 700°C, conversii ale metanului în sulfură de carbon de circa 98%, pe cînd în absența acestor catalizatori și la temperaturi de 1 050°C nu s-au atins decît

[1] Thacker, Miller, Ind. Eng. Chem., vol. 36 (1944), p. 182; R. Goldstein, *loc. cit.* (1958), p. 89.

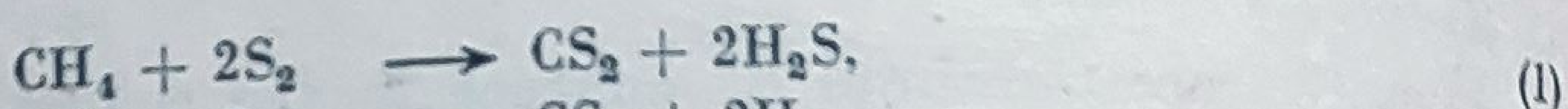
[2] J. Ciоporov și colab., *loc. cit.*

cost al sulfurii de carbon (un vagon de 16 t poate transporta numai circa 6 t mangal). Pe lîngă aceasta, introducerea mangalului în fabricație necesită o operație de uscare.

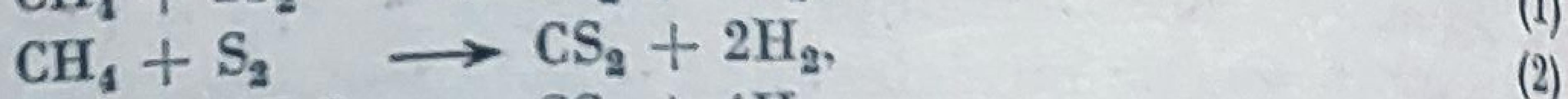
În sfîrșit, în cazul utilizării metanului, un avantaj important este volumul mult mai mic al aparaturii necesare pentru aceeași capacitate de producție.

Într-adevăr pentru a produce 50 t sulfură de carbon în 24 ore sînt necesare în cazul utilizării mangalului 11 cuptoare electrotermice și în cazul utilizării metanului numai 2 reactoare. Posibilitățile de control și automatizare sînt de asemenea mai mari.

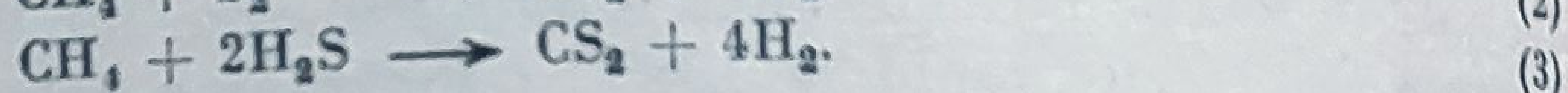
Principalele reacții ale metanului cu sulful la temperaturi în jurul a 1 000°C sînt următoarele:



$$CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S, \quad (1)$$



$$CH_4 + S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2, \quad (2)$$



$$CH_4 + 2H_2S \longrightarrow CS_2 + 4H_2. \quad (3)$$

Toate aceste reacții sînt endoterme.

Variația energiei libere cu temperatura pentru aceste reacții este dată[1] pentru reactanți în stare gazoasă în graficul din figura 83.

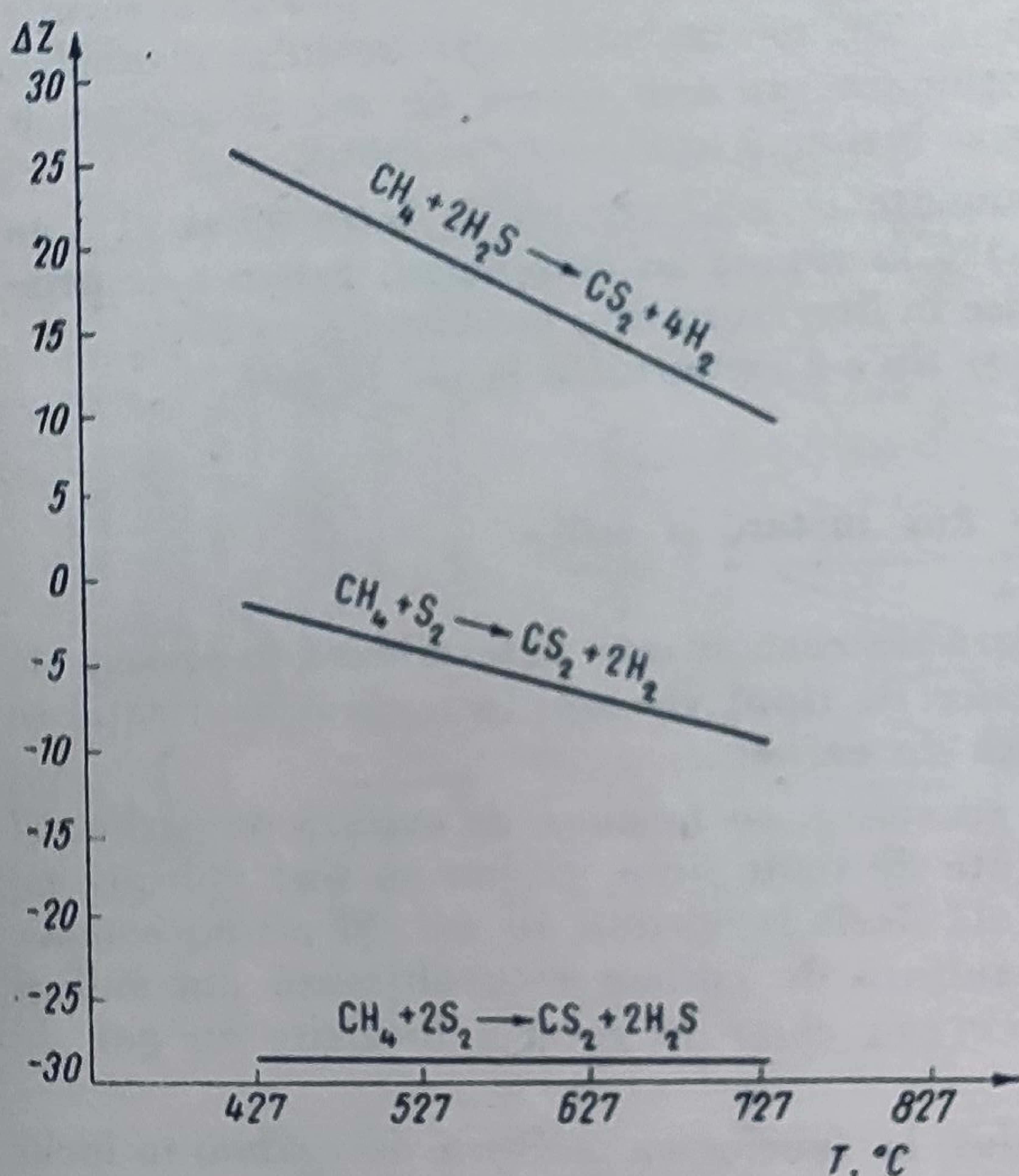


Fig. 83. Variația energiei libere cu temperatura pentru unele reacții de formare a CS_2 din metan.

Conversia de echilibru după reacțiile (1) și (2) este, practic, completă la temperaturi în jurul a 500°C. Conversia de echilibru în sulfură de carbon după reacția (3) este de circa 5% la 500°C și de circa 35% la 800°C.

O serie de studii cinetice ale acestor reacții sînt rezumate și discutate de J. Cioporov[2]. Din aceste studii rezultă că viteza reacțiilor de formare a sulfurii de carbon este apreciabil mărită în prezența catalizatorilor de gel de silice și oxid de aluminiu. Efecte analoge au și oxizii de vanadiu, mangan, cupru, cobalt, sulfură de fier etc.

În prezența gelului de silice și a oxidului de aluminiu s-au atins, la circa 700°C, conversii ale metanului în sulfură de carbon de circa 98%, pe cînd în absența acestor catalizatori și la temperaturi de 1 050°C nu s-au atins decît

---

[1] Thacker, Miller, Ind. Eng. Chem., vol. 36 (1944), p. 182; R. Goldstein, *loc. cit.* (1958), p. 89.

[2] J. Cioporov și colab., *loc. cit.*

cost al sulfurii de carbon (un vagon de 16 t poate transporta numai circa 6 t mangal). Pe lîngă aceasta, introducerea mangalului în fabricație necesită o operație de uscare.

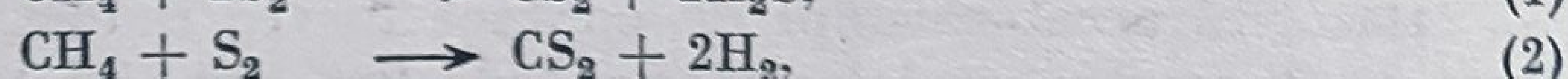
În sfîrșit, în cazul utilizării metanului, un avantaj important este volumul mult mai mic al aparaturii necesare pentru aceeași capacitate de producție.

Într-adevăr pentru a produce 50 t sulfură de carbon în 24 ore sînt necesare în cazul utilizării mangalului 11 cuptoare electrotermice și în cazul utilizării metanului numai 2 reactoare. Posibilitățile de control și automatizare sînt de asemenea mai mari.

Principalele reacții ale metanului cu sulful la temperaturi în jurul a 1 000°C sînt următoarele:



$$CH_4 + 2S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2S, \quad (1)$$



$$CH_4 + S_2 \longrightarrow CS_2 + 2H_2, \quad (2)$$



$$CH_4 + 2H_2S \longrightarrow CS_2 + 4H_2. \quad (3)$$

Toate aceste reacții sînt endoterme.

Variația energiei libere cu temperatura pentru aceste reacții este dată[1] pentru reactanți în stare gazoasă în graficul din figura 83.

Conversia de echilibru după reacțiile (1) și (2) este, practic, completă la temperaturi în jurul a 500°C. Conversia de echilibru în sulfură de carbon după reacția (3) este de circa 5% la 500°C și de circa 35% la 800°C.

O serie de studii cinetice ale acestor reacții sînt rezumate și discutate de J. Cioporov[2]. Din aceste studii rezultă că viteza reacțiilor de formare a sulfurii de carbon este apreciabil mărită în prezența catalizatorilor de gel de silice și oxid de aluminiu. Efecte analoge au și oxizii de vanadiu, mangan, cupru, cobalt, sulfură de fier etc.

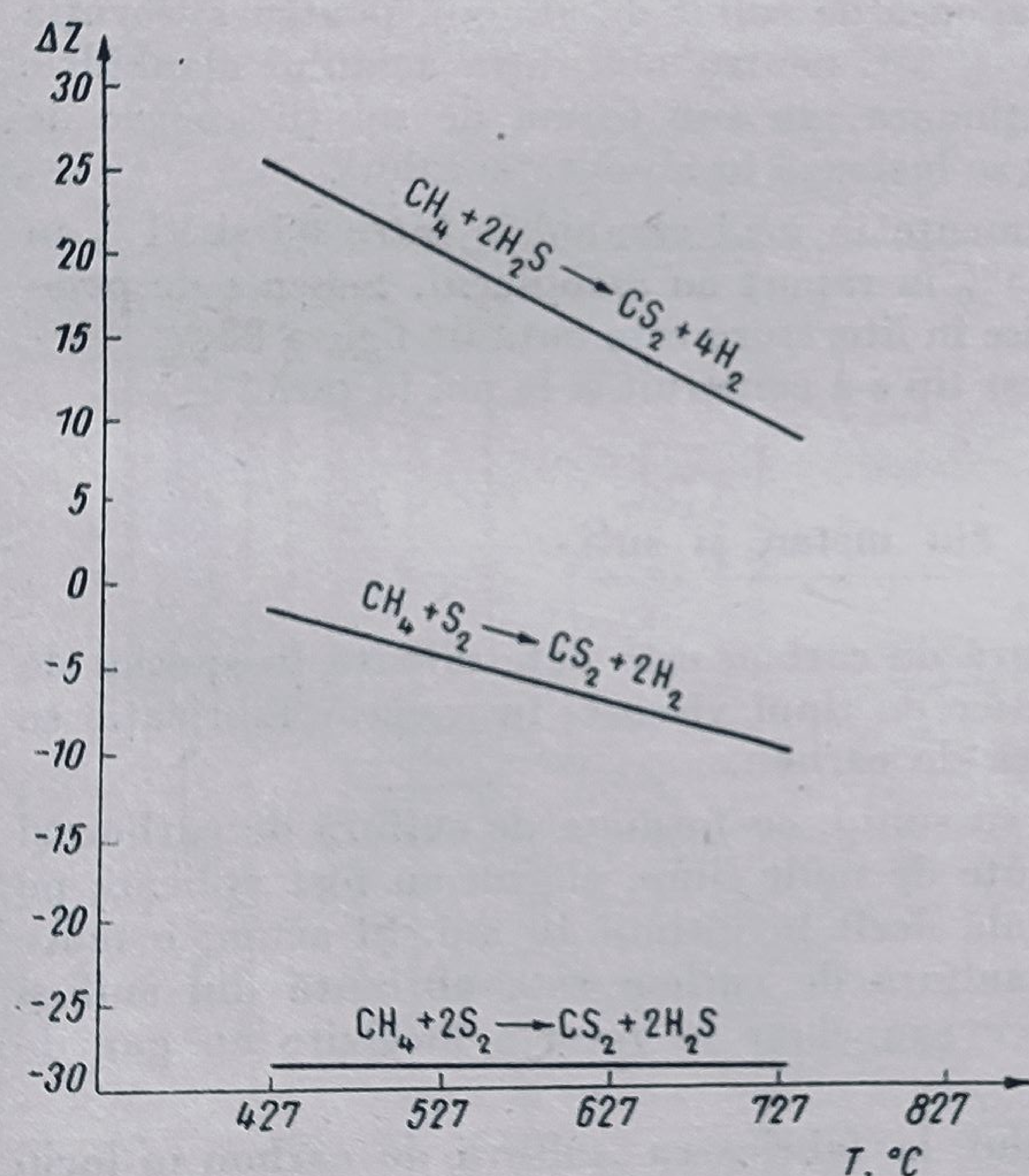


Fig. 83. Variația energiei libere cu temperatura pentru unele reacții de formare a CS_2 din metan.

În prezența gelului de silice și a oxidului de aluminiu s-au atins, la circa 700°C, conversii ale metanului în sulfură de carbon de circa 98%, pe cînd în absența acestor catalizatori și la temperaturi de 1 050°C nu s-au atins decît

---

[1] Thacker, Miller, Ind. Eng. Chem., vol. 36 (1944), p. 182; R. Goldstein, *loc. cit.* (1958), p. 89.

[2] J. Cioporov și colab., *loc. cit.*

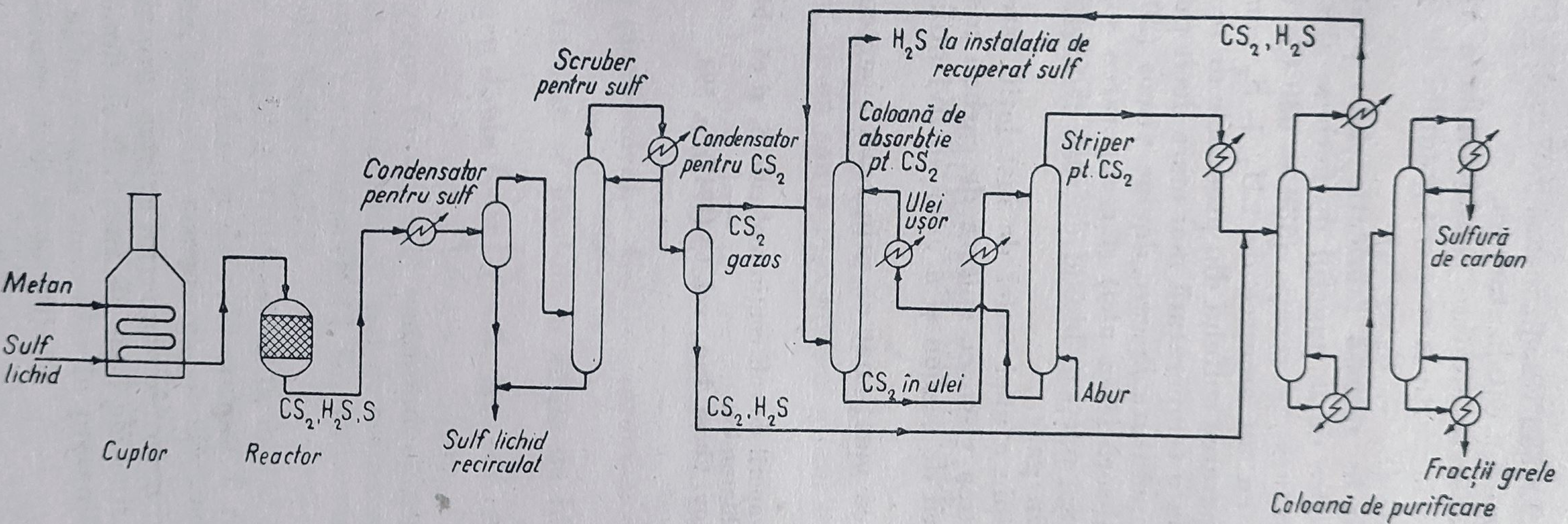


Fig. 84. Schema circulaţiei materialelor într-o instalaţie de fabricare a sulfurii de carbon din metan.

conversii în jurul a 54%. La 580°C se formează 0,07 moli g CS_2/g catalizator/oră, iar la 700°C, 1,04 moli g CS_2g catalizator/oră.

După unii autori, această creștere considerabilă a vitezei de reacție cu temperatura se datorește în parte și creșterii gradului de disociere a moleculelor poliatomice de sulf[1] ($S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow S_2$).

Principalele operații în această fabricație sînt: preîncălzirea metanului la o temperatură mai mare decît punctul de fierbere al sulfului (444°C), dar mai mică decît temperatura de reacție (580 — 630°C), evaporarea sulfului, alimentarea reactorului cu un amestec de $CH_4 + S_2$ conținînd un exces de circa 10 — 50% sulf, separarea sulfului din produsele de reacție prin contactare cu sulf topit și încălzit la o temperatură mai mare decît punctul său de topire, dar mai mică decît temperatura la care devine vîscos (200°C), separarea sulfurii de carbon (prin absorbție în ulei) și recuperarea sulfului din gazele de reacție, prin oxidarea unei părți în bioxid de sulf, și reacția acestuia cu restul de hidrogen sulfurat din gaze.

O schemă de principiu a unei astfel de instalații este dată în figura 84.

În afară de fabricarea viscozei, sulfura de carbon mai este întrebuințată la fabricarea tetraclorurii de carbon și a unor aditivi utilizați în industria cauciucului.

Trebuie de asemenea menționat că prin reacții oarecum analoge s-a obținut și tiofen[2].

---

[1] Se știe că la 450°C vaporii de sulf conțin molecule S_8 și că abia la circa 850°C acestea sînt disociate în molecule biatomice.

[2] Rosmussen, Roy. Chem. Ind., vol. 60 (1947), p. 593.

CAPITOLUL V

HIDROGENARE, REDUCERE[1]

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Sînt considerate drept procese de hidrogenare reacțiile în care are loc adiția sau substituția unuia sau a mai multor atomi de hidrogen în molecula compușilor organici.

Adiția hidrogenului are loc la legături nesaturate de tipul $>C=C<$ (olefinice), $-C\equiv C-$ (acetilenice), $>C=C<$ (aromatice), $-N=N-$, $-N=C<$, $-C\equiv N$. Reacțiile în care se produce o adiție de hidrogen la grupe funcționale conținînd oxigen dublu legat $\left(>C=O,\ HC=O,\ NO_2\right)$ sau o substituție cu hidrogen a unei grupe funcționale conținînd oxigen (de exemplu $-OH$) sînt numite, de obicei, tot reduceri. Se pot de asemenea substitui cu hidrogen și alte grupe funcționale, ca: halogen (F, Cl, Br, J), mercaptan ($-SH$) sau grupe alchilice și arilice (CH_3^-, $C_2H_3^-$, $C_6H_5^-$).

S-a menționat la capitolul „Oxidare" că în modul de reprezentare electrochimic unele reacții de oxidare și de reducere pot fi reprezentate prin reacții în care are loc cedarea, respectiv acceptarea, de electroni.

Nu toate reacțiile prin care se introduce hidrogen în moleculă pot fi reprezentate printr-un schimb de electroni. În mod obișnuit, se numesc hidrogenări reacțiile de adiție a hidrogenului molecular în prezență de catalizatori, în diferite condiții de presiune și de temperatură.

---

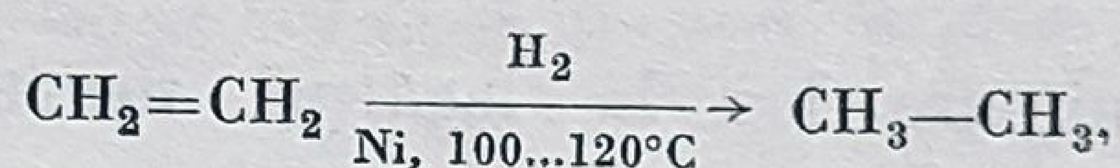
[1] B. Dolgov, *Cataliza în chimia organică*, Editura tehnică București (1962). N. Vorojtov, *Bazele sintezei produșilor intermediari și ai coloranților*, Edit. tehnică (1954); P. Groggins. Procese unitare, Mc Graw Hill, New-York (1958); P. Emmet și colab., *Cataliza*, vol 3 și 5, Rheinhold, New York (1955); H. Adkins, D. Shinner, *Hidrogenarea catalitică și hidrogenoliza*, J. Willey, New York (1945).

Reduceri sînt numite, de obicei, reacțiile de adiție sau de substituție cu hidrogenul produs în momentul reacției (hidrogen „născînd") în medii ionizabile (de exemplu, producerea hidrogenului din metale și acizi sau baze, din metale alcaline și alcool, sau electrolitic).

În general însă, nu se face o distincție rigidă la aplicarea acestor termeni.

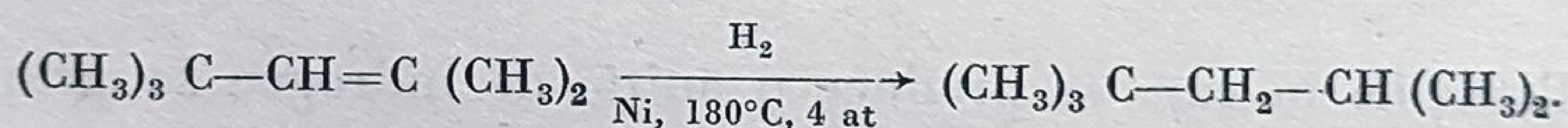
a. Principalele tipuri de reacții de hidrogenare

1) *Hidrogenarea hidrocarburilor.* Hidrogenul se poate adiționa la hidrocarburile nesaturate cu dublă și cu triplă legătură și la hidrocarburile aromatice. Pe de altă parte, legăturile carbon-carbon (C—C, de diferite tipuri) se pot rupe și substitui cu o legătură C—H; în cazul compușilor aciclici, se obțin produși cu greutate moleculară mai mică : $R_3C — CR_3 \xrightarrow{H_2} 2R_3CH$, pe cînd în cazul compușilor ciclici se poate conduce reacția și altfel, astfel ca să nu se micșoreze numărul de atomi de carbon din moleculă, obținîndu-se (prin desfacerea ciclului) produși cu același număr de atomi de carbon dar mai bogați în hidrogen. Olefinele trec, prin hidrogenare, în parafinele corespunzătoare, condițiile de temperatură și de presiune în care se lucrează variind în limite relativ largi cu natura catalizatorului și cu structura olefinei. Astfel, etena poate fi hidrogenată la etan, la presiunea atmosferică, în prezența nichelului :



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{Ni, 100...120°C}]{H_2} CH_3{—}CH_3,$$

iar diizobutena trece în izooctan la 3 — 4 at :



$$(CH_3)_3\,C{—}CH{=}C\,(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{Ni, 180°C, 4 at}]{H_2} (CH_3)_3\,C{—}CH_2{—}CH\,(CH_3)_2.$$

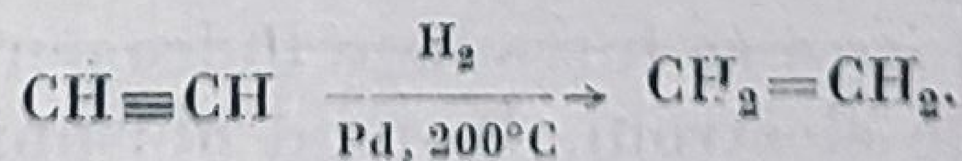
Viteza reacției de hidrogenare a olefinelor este cu atît mai mică cu cît numărul substituenților este mai mare (S. Lebedev).

Viteza reacției de hidrogenare a olefinelor substituite scade în ordinea următoare :



$$RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2.$$

Hidrocarburile acetilenice pot trece, prin hidrogenare treptată, întîi în olefine și apoi în parafine. Astfel, acetilena poate fi hidrogenată în etenă[1] :



$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Pd, 200°C}]{H_2} CH_2{=}CH_2.$$

Prin această metodă s-au fabricat cantități mari de etenă (mii de tone lunar) în țările fără industrie petrolieră. Hidrocarburile aromatice se hidrogenează cu viteze mai mici, datorită cunoscutei stabilități a nucleului aromatic. De aceea trebuie să se lucreze la temperaturi mai înalte sau cu catalizatori deosebit

---

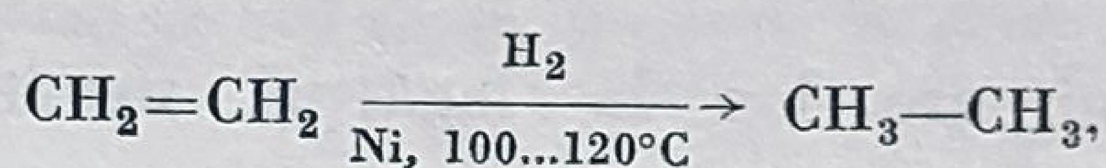
[1] O' Boyle, Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1950), p. 705.

Reduceri sînt numite, de obicei, reacțiile de adiție sau de substituție cu hidrogenul produs în momentul reacției (hidrogen „născînd") în medii ionizabile (de exemplu, producerea hidrogenului din metale și acizi sau baze, din metale alcaline și alcool, sau electrolitic).

În general însă, nu se face o distincție rigidă la aplicarea acestor termeni.

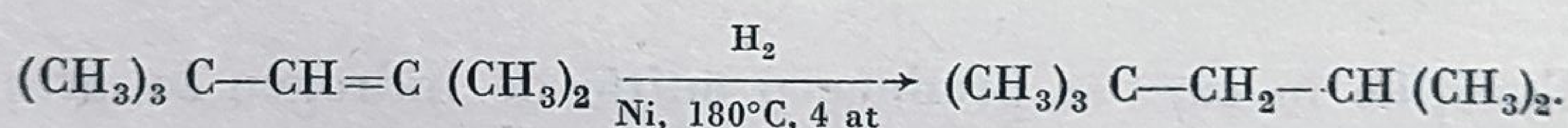
a. Principalele tipuri de reacții de hidrogenare

1) *Hidrogenarea hidrocarburilor.* Hidrogenul se poate adiționa la hidrocarburile nesaturate cu dublă și cu triplă legătură și la hidrocarburile aromatice. Pe de altă parte, legăturile carbon-carbon (C—C, de diferite tipuri) se pot rupe și substitui cu o legătură C—H; în cazul compușilor aciclici, se obțin produși cu greutate moleculară mai mică: $R_3C - CR_3 \xrightarrow{H_2} 2R_3CH$, pe cînd în cazul compușilor ciclici se poate conduce reacția și altfel, astfel ca să nu se micșoreze numărul de atomi de carbon din moleculă, obținîndu-se (prin desfacerea ciclului) produși cu același număr de atomi de carbon dar mai bogați în hidrogen. Olefinele trec, prin hidrogenare, în parafinele corespunzătoare, condițiile de temperatură și de presiune în care se lucrează variind în limite relativ largi cu natura catalizatorului și cu structura olefinei. Astfel, etena poate fi hidrogenată la etan, la presiunea atmosferică, în prezența nichelului:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{Ni, 100...120°C}]{H_2} CH_3{-}CH_3,$$

iar diizobutena trece în izooctan la 3 — 4 at:



$$(CH_3)_3\,C{-}CH{=}C\,(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{Ni, 180°C, 4 at}]{H_2} (CH_3)_3\,C{-}CH_2{-}CH\,(CH_3)_2.$$

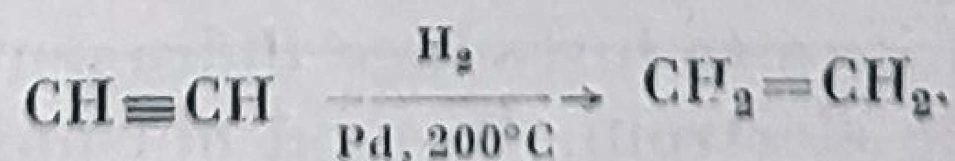
Viteza reacției de hidrogenare a olefinelor este cu atît mai mică cu cît numărul substituenților este mai mare (S. Lebedev).

Viteza reacției de hidrogenare a olefinelor substituite scade în ordinea următoare:



$$RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2.$$

Hidrocarburile acetilenice pot trece, prin hidrogenare treptată, întîi în olefine și apoi în parafine. Astfel, acetilena poate fi hidrogenată în etenă[1]:



$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Pd, 200°C}]{H_2} CH_2{=}CH_2.$$

Prin această metodă s-au fabricat cantități mari de etenă (mii de tone lunar) în țările fără industrie petrolieră. Hidrocarburile aromatice se hidrogenează cu viteze mai mici, datorită cunoscutei stabilități a nucleului aromatic. De aceea trebuie să se lucreze la temperaturi mai înalte sau cu catalizatori deosebit

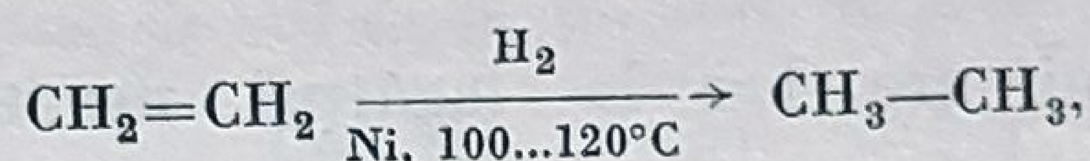
[1] O' Boyle, Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1950), p. 705.

Reduceri sînt numite, de obicei, reacțiile de adiție sau de substituție cu hidrogenul produs în momentul reacției (hidrogen „născînd") în medii ionizabile (de exemplu, producerea hidrogenului din metale și acizi sau baze, din metale alcaline și alcool, sau electrolitic).

În general însă, nu se face o distincție rigidă la aplicarea acestor termeni.

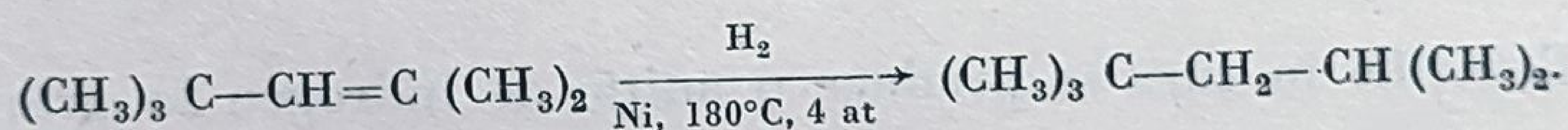
a. Principalele tipuri de reacții de hidrogenare

1) *Hidrogenarea hidrocarburilor.* Hidrogenul se poate adiționa la hidrocarburile nesaturate cu dublă și cu triplă legătură și la hidrocarburile aromatice. Pe de altă parte, legăturile carbon-carbon (C—C, de diferite tipuri) se pot rupe și substitui cu o legătură C—H; în cazul compușilor aciclici, se obțin produși cu greutate moleculară mai mică: $R_3C - CR_3 \xrightarrow{H_2} 2R_3CH$, pe cînd în cazul compușilor ciclici se poate conduce reacția și altfel, astfel ca să nu se micșoreze numărul de atomi de carbon din moleculă, obținîndu-se (prin desfacerea ciclului) produși cu același număr de atomi de carbon dar mai bogați în hidrogen. Olefinele trec, prin hidrogenare, în parafinele corespunzătoare, condițiile de temperatură și de presiune în care se lucrează variind în limite relativ largi cu natura catalizatorului și cu structura olefinei. Astfel, etena poate fi hidrogenată la etan, la presiunea atmosferică, în prezența nichelului:



$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{Ni, 100...120°C}]{H_2} CH_3{-}CH_3,$$

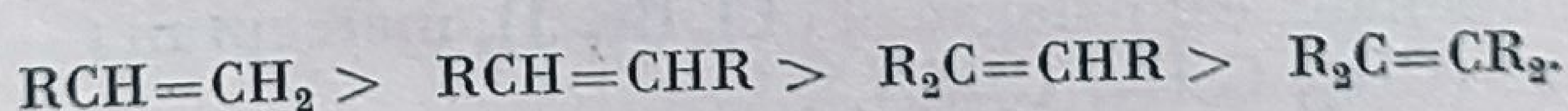
iar diizobutena trece în izooctan la 3 — 4 at:



$$(CH_3)_3\,C{-}CH{=}C\,(CH_3)_2 \xrightarrow[\text{Ni, 180°C, 4 at}]{H_2} (CH_3)_3\,C{-}CH_2{-}CH\,(CH_3)_2.$$

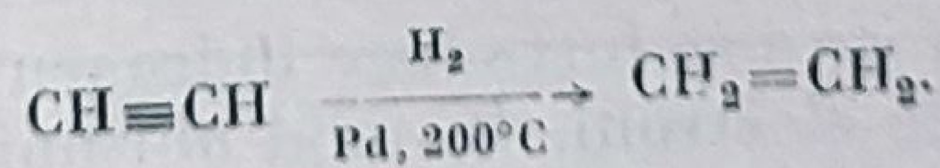
Viteza reacției de hidrogenare a olefinelor este cu atît mai mică cu cît numărul substituenților este mai mare (S. Lebedev).

Viteza reacției de hidrogenare a olefinelor substituite scade în ordinea următoare:



$$RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2.$$

Hidrocarburile acetilenice pot trece, prin hidrogenare treptată, întîi în olefine și apoi în parafine. Astfel, acetilena poate fi hidrogenată în etenă[1]:

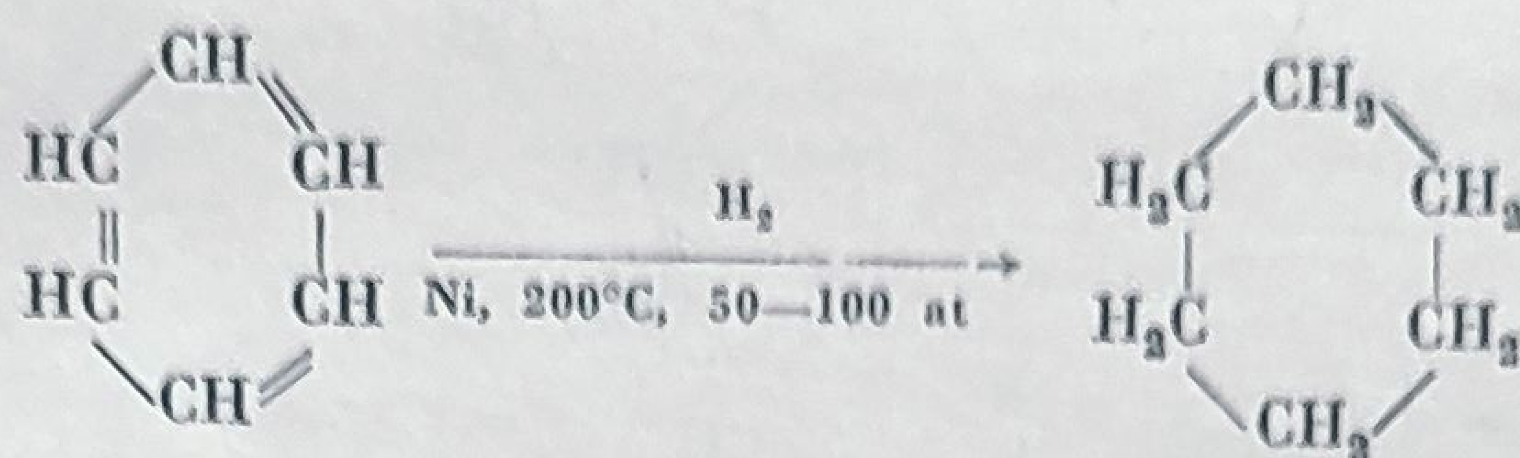


$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[\text{Pd, 200°C}]{H_2} CH_2{=}CH_2.$$

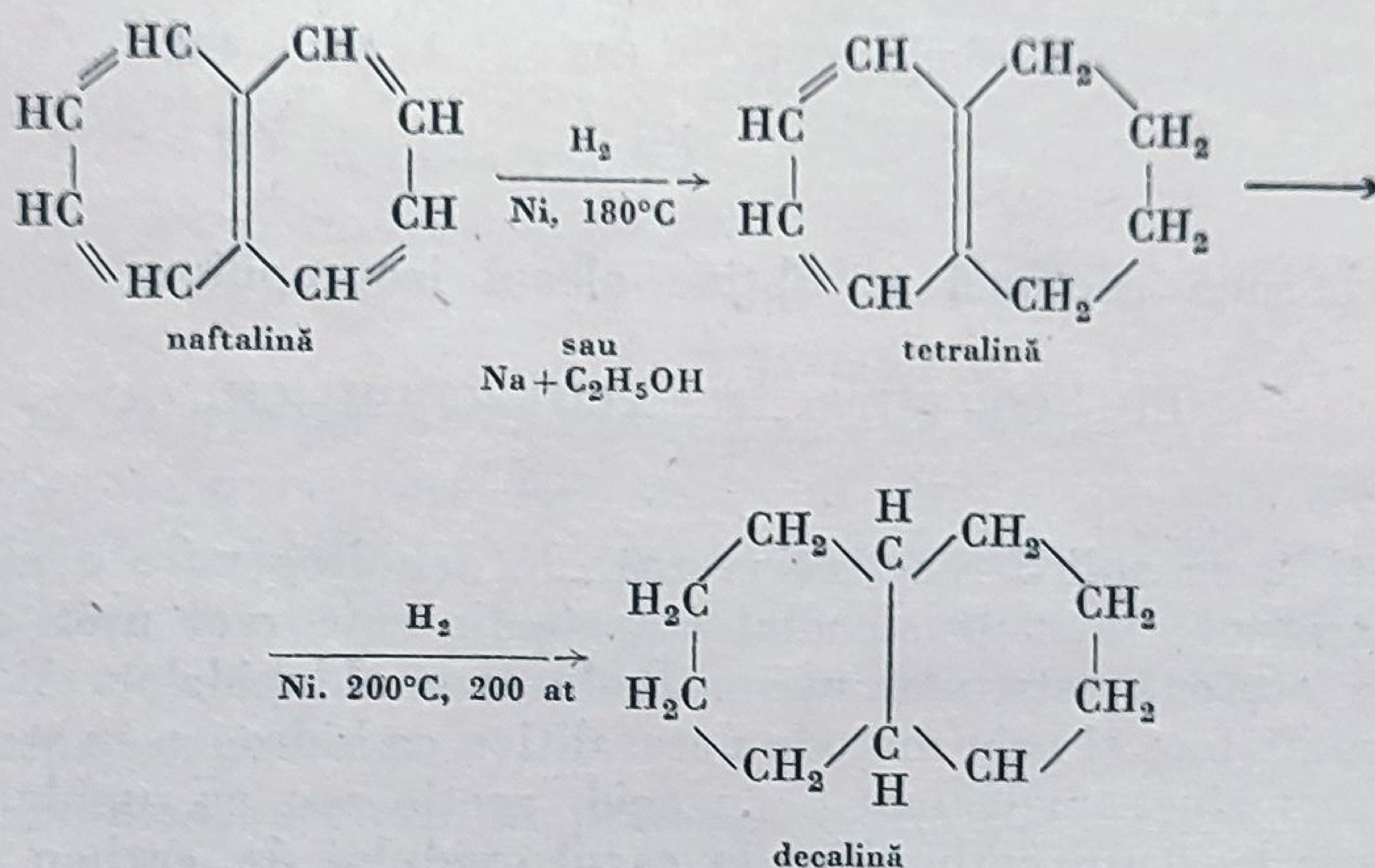
Prin această metodă s-au fabricat cantități mari de etenă (mii de tone lunar) în țările fără industrie petrolieră. Hidrocarburile aromatice se hidrogenează cu viteze mai mici, datorită cunoscutei stabilități a nucleului aromatic. De aceea trebuie să se lucreze la temperaturi mai înalte sau cu catalizatori deosebit

[1] O' Boyle, Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1950), p. 705.

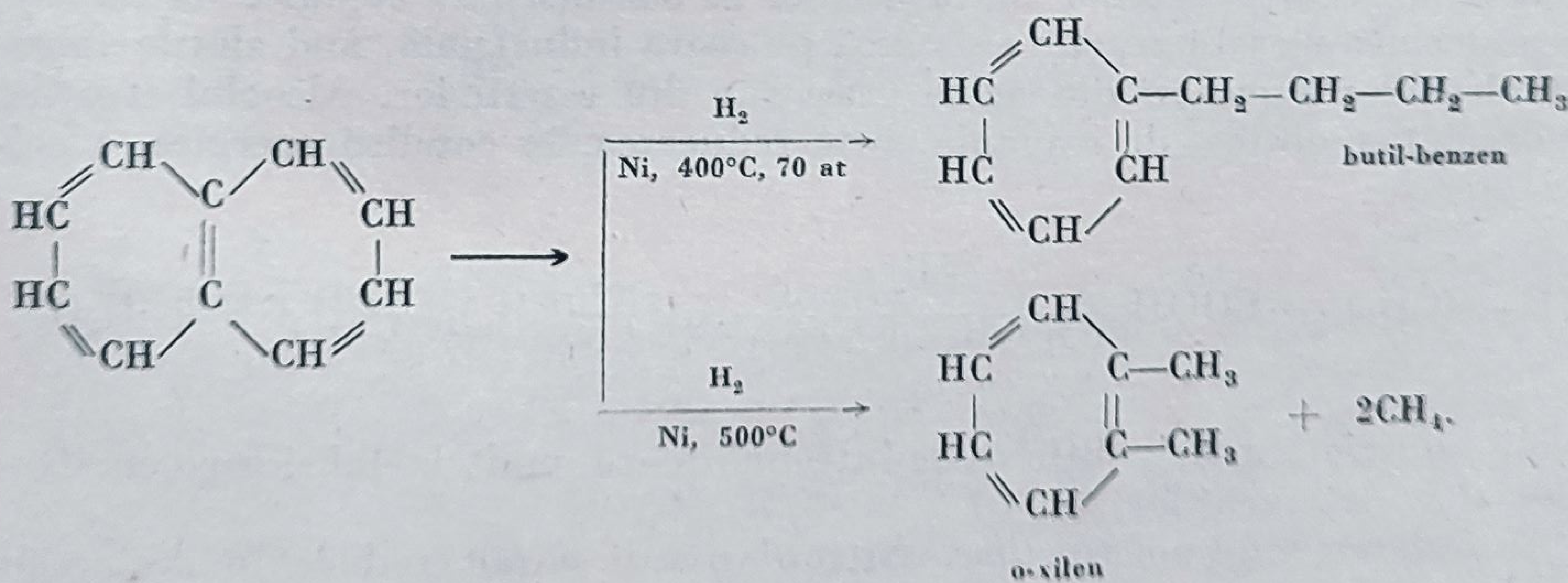
de activi. Benzenul este hidrogenat astfel în ciclohexan, fără însă să se poată separa în acest caz vreun produs intermediar (ciclohexenă sau ciclohexadienă):



În cazul naftalinei, poate avea loc în (funcție de condițiile de lucru) hidrogenarea parțială a unuia dintre nucleele benzenice sau a ambelor nuclee:

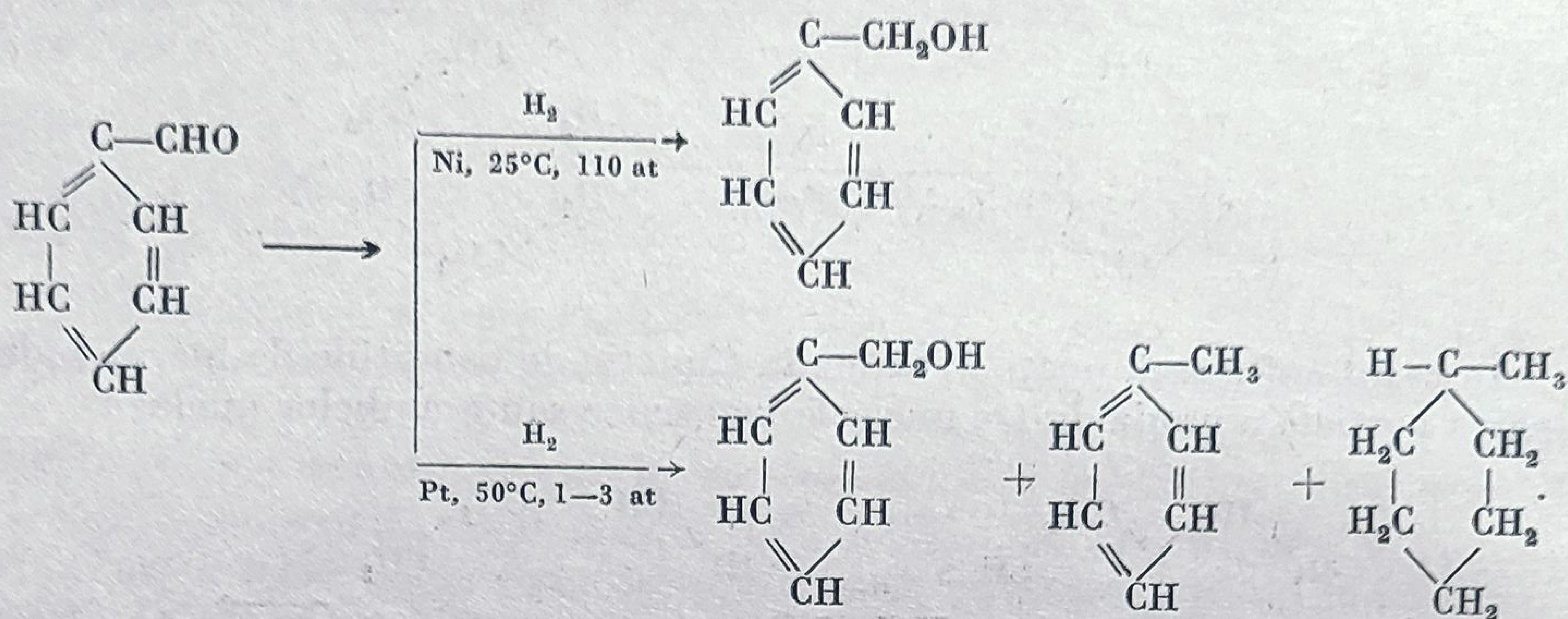


În condiții mai violente, reacția poate lua alt curs, producîndu-se ruperea unuia dintre ciclurile benzenice (hidrogenare distructivă):

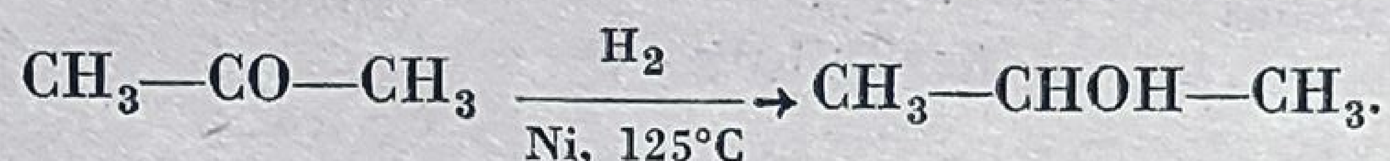


2) *Hidrogenarea compușilor cu grupe carbonilice* ($>C=O$, *aldehide sau cetone*). Prin adiția hidrogenului la dubla legătură $C=O$ se formează alcooli primari în cazul aldehidelor și alcooli secundari în cazul cetonelor. Prin substituția oxigenului carbonilic cu hidrogen se formează hidrocarburi.

Prin reducerea benzaldehidei se pot obține alcool benzilic, toluen și metil-ciclohexan :



Prin reducerea acetonei se obține alcool izopropilic :

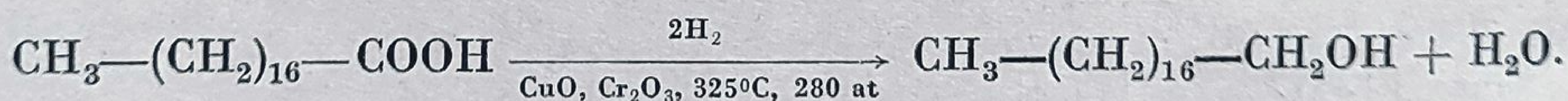


$$CH_3—CO—CH_3 \xrightarrow[Ni,\ 125°C]{H_2} CH_3—CHOH—CH_3.$$

În practică, se aplică reacția inversă, de dehidrogenare a alcoolului izopropilic la acetonă, întrucît alcoolul izopropilic este mai ușor accesibil, iar consumul de acetonă este mai mare. Reducerea aldehidelor și a cetonelor alifatice se poate face și prin metode necatalitice, cu hidrogen în stare născîndă, de exemplu cu zinc amalgamat și cu acid acetic sau cu amalgam de sodiu.

Reducerea legăturii carbonilice în cazul oxidului de carbon este urmată de o serie de reacții de condensare, prin care se ajunge la formarea unui foarte mare număr de compuși diferiți : hidrocarburi (utilizate la fabricarea benzinei sintetice), alcooli, cetone etc.

3) *Hidrogenarea esterilor sau a acizilor* în condiții mai energice dă de asemenea alcooli ; această reacție se aplică pe scară industrială, mai ales la fabricarea alcoolilor superiori din acizii grași sau din esterii lor. Alcoolul stearilic (octadecilic) se obține, de exemplu, prin reducerea, în condiții energice, a acidului stearic :



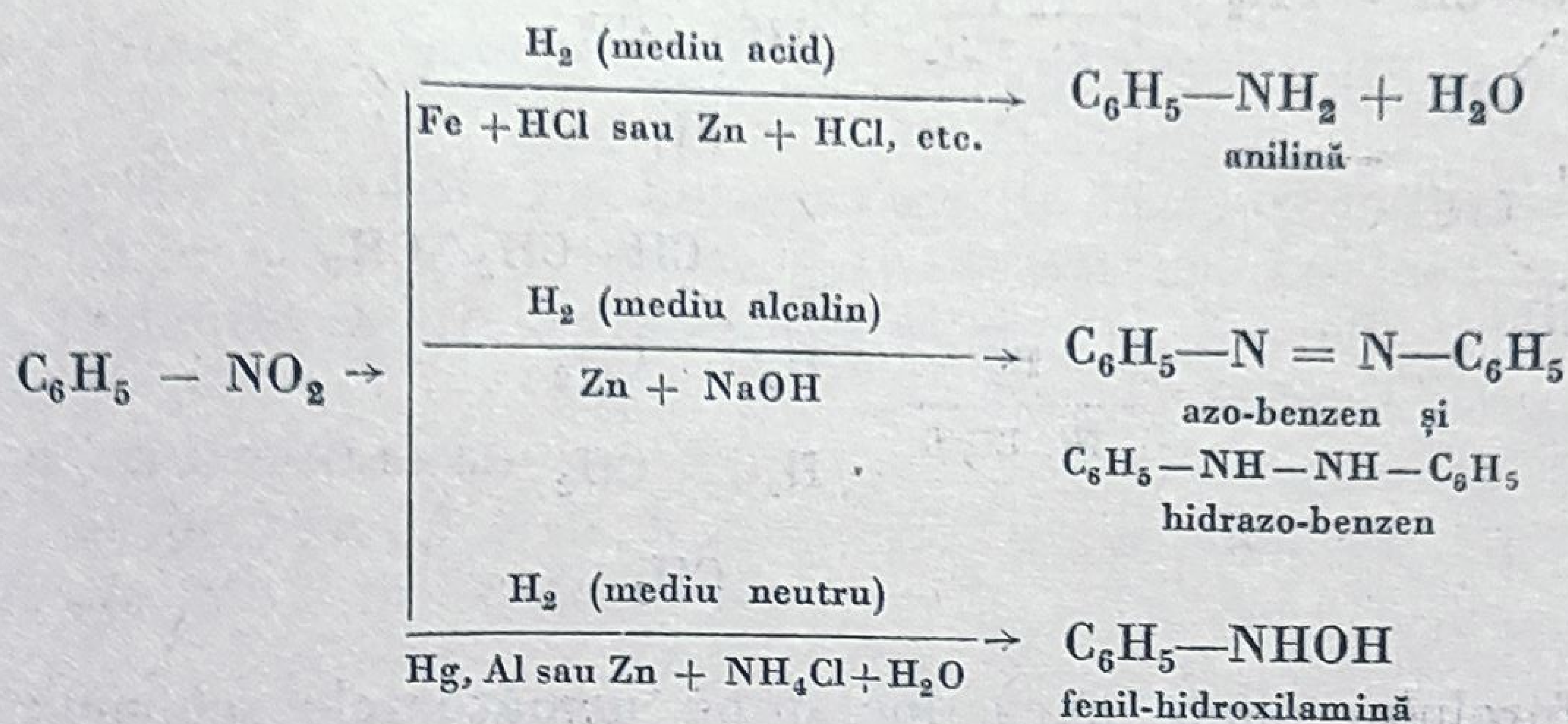
$$CH_3—(CH_2)_{16}—COOH \xrightarrow[CuO,\ Cr_2O_3,\ 325°C,\ 280\ at]{2H_2} CH_3—(CH_2)_{16}—CH_2OH + H_2O.$$

Alcoolii superiori astfel obținuți se întrebuințează mult la fabricarea emulgatorilor și a detergenților.

4) *Reducerea nitro-derivaților*. Nitro-derivații se pot reduce în amine fie cu hidrogen în stare „născîndă" : $R—NO_2 + 6H \rightarrow R—NH_2 + 2H_2O$, fie cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori. În ambele cazuri se formează o serie de compuși intermediari, care, în unele condiții de lucru, pot fi izolați. Se cunosc numeroși agenți reducători utilizați în acest scop : metale (fier, zinc, staniu) și acizi anorganici sau organici, metale în medii alcaline, sulfurile acide de sodiu și de amoniu, hidrosulfit de sodiu în soluție alcoolică etc.

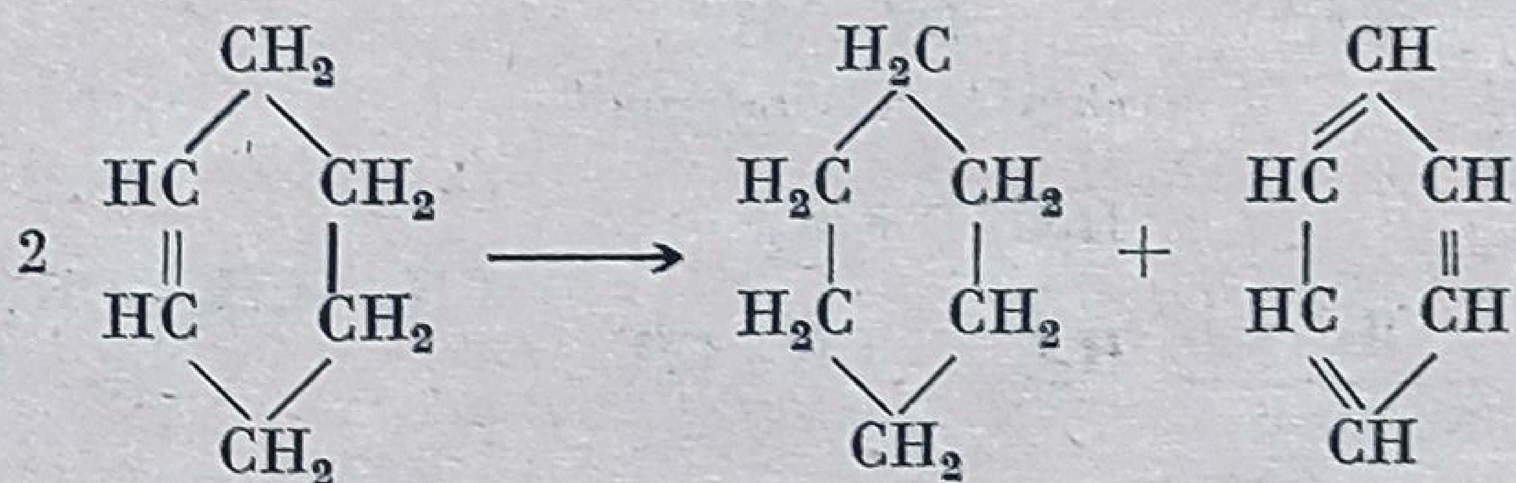
În cazul nitroderivaților aromatici, pe lîngă reacțiile primare de reducere propriu-zisă mai pot avea loc reacții de condensare, prin care se pot obține compuși care conțin mai mulți atomi de azot decît molecula inițială.

Mersul reacției de reducere în funcție de agenții de reducere întrebuințați este reprezentat în cazul nitro-benzenului, în schema următoare:



5) *Reacții de transfer de hidrogen.* Pe lîngă reacțiile de hidrogenare menționate se cunosc numeroase alte tipuri de reacții de hidrogenare ale altor grupe nesaturate: —N=N—, =C=N—, —C≡N, —$CONH_2$ etc. O categorie separată o constituie reacțiile de hidrogenare — dehidrogenare simultane; în astfel de reacții, o parte din molecule cedează hidrogen, pe care cealaltă parte îl acceptă (disproporționare).

Astfel, ciclohexena trece, în prezența unui catalizator de platină, într-un amestec de ciclohexan și de benzen:



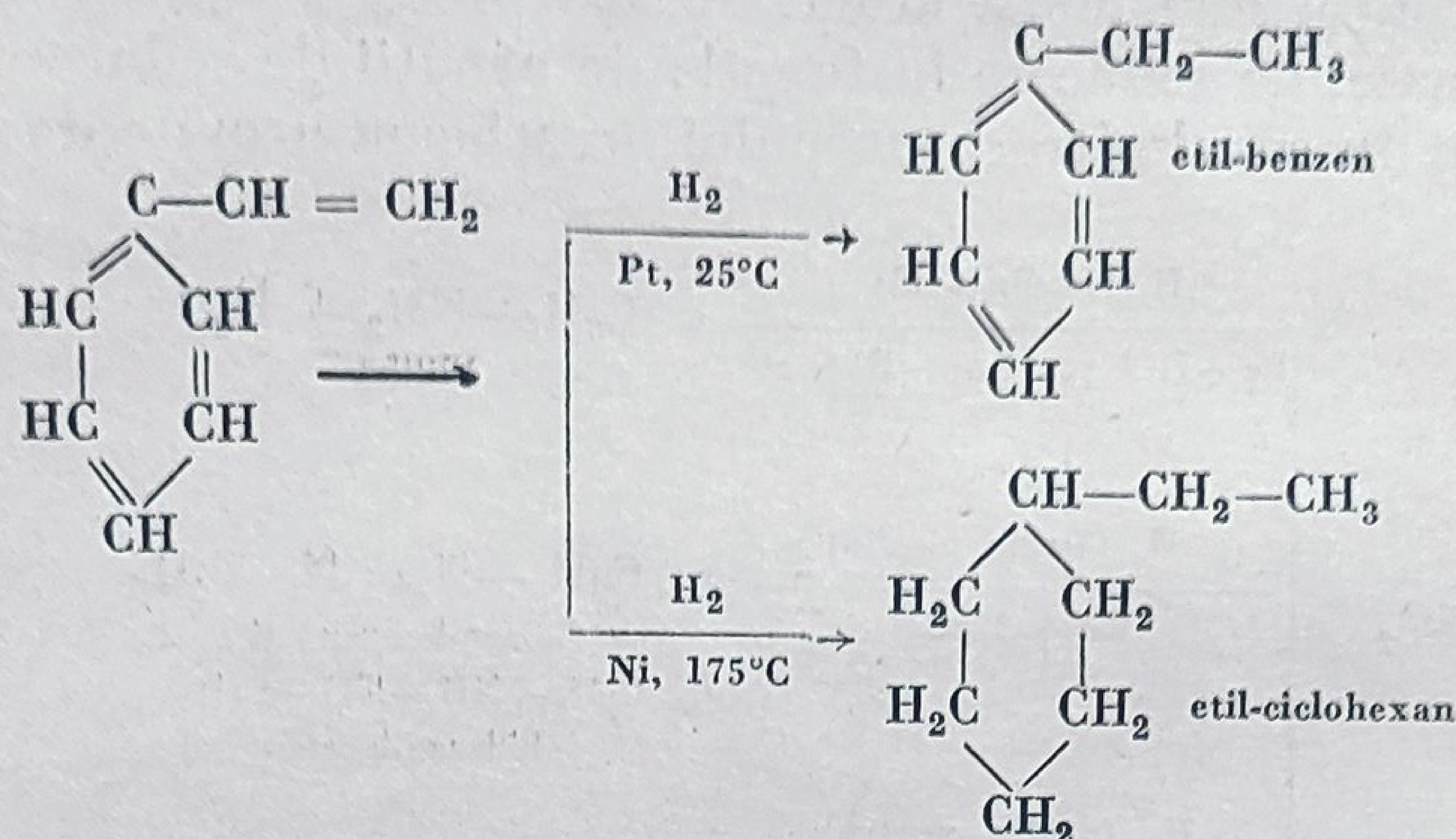
Reacțiile de redistribuire a hidrogenului, care pot avea loc și între molecule diferite, au un rol important în procesele de cracare catalitică a fracțiuilor de petrol și în unele procese vitale (procesele de oxido-reducere).

6) *Hidrogenare selectivă.* În cazul compușilor care conțin în aceeași moleculă mai multe elemente de structură diferită, susceptibile de hidrogenare, alegerea condițiilor de lucru permite, în unele cazuri, hidrogenarea selectivă numai a uneia sau a alteia dintre aceste grupe.

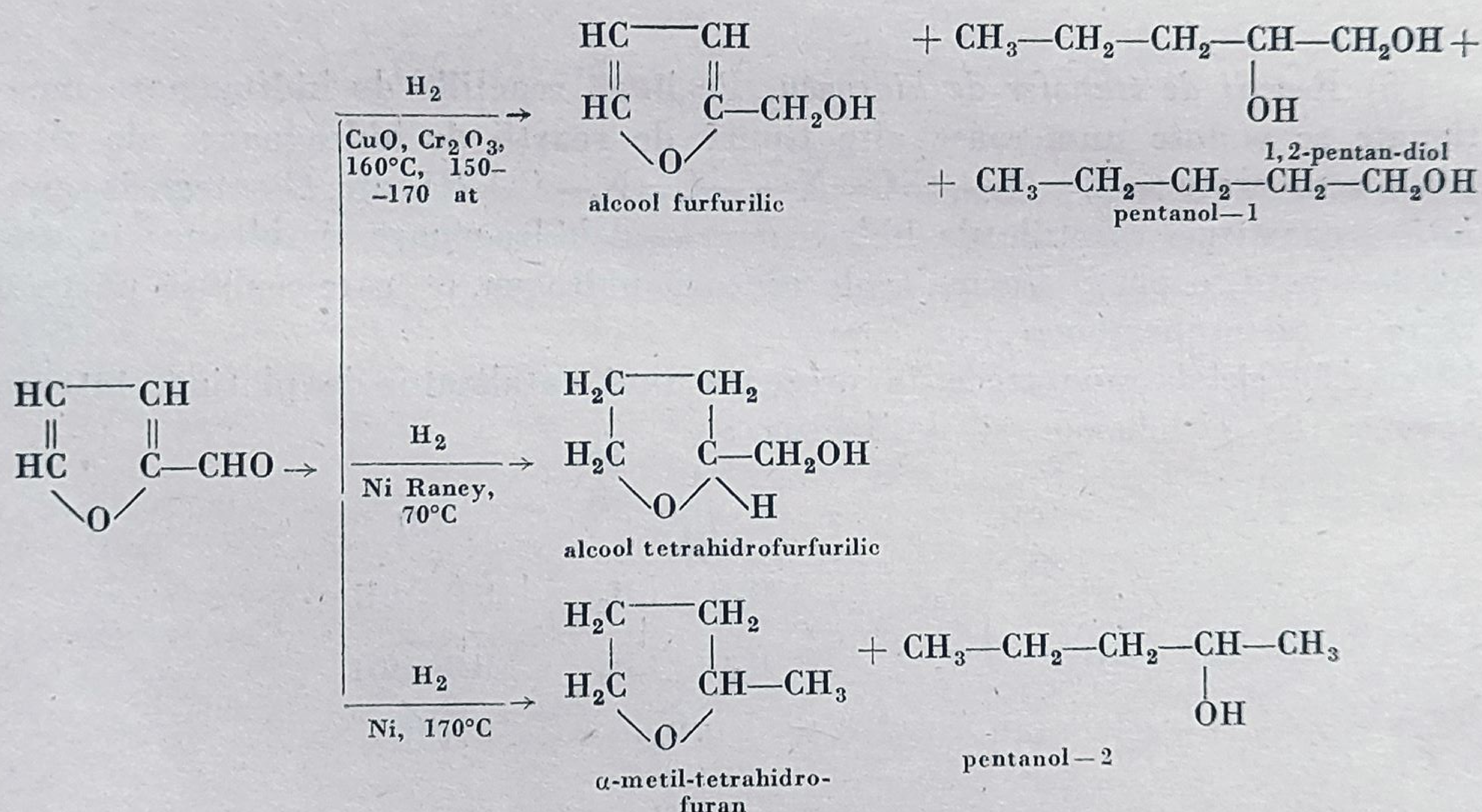
Se pot astfel hidrogena selectiv compuși care au pe lîngă duble legături olefinice și legături aromatice, carbonilice sau funcțiuni acide.

La hidrogenarea stirenului se poate obține, de exemplu, fie etil-benzen, prin hidrogenarea selectivă numai a dublei legături olefinice din catena

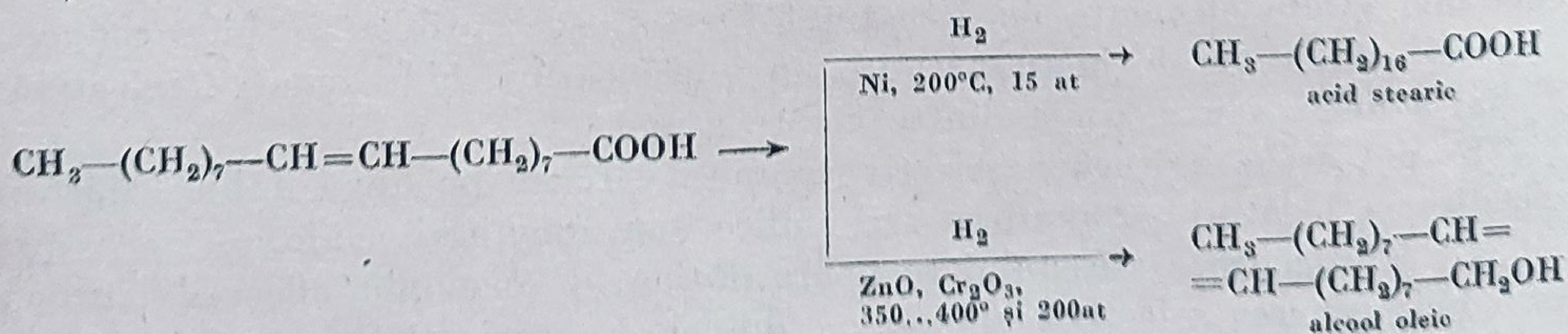
laterală, fie etil-ciclohexan, prin hidrogenarea atît a dublei legături olefinice cît și a legăturilor aromatice :



Hidrogenarea furfurolului poate avea loc după următoarele scheme :



Prin hidrogenarea acizilor nesaturați în condiții mai blînde de lucru se pot obține acizi saturați, iar în condiții mai energice și folosind catalizatori specifici, alcooli nesaturați. Din acid oleic se poate obține astfel fie acid stearic, fie alcool oleic :



Trebuie subliniat faptul că reacțiile de hidrogenare selectivă nu au loc întotdeauna exclusiv în direcția indicată pe schemă, ci că randamentul în produsul indicat în schemă este de obicei mult mai mare decît în ceilalți produși posibili.

b. Termodinamica unor reacții de hidrogenare

Reacțiile de adiție ale hidrogenului la legături multiple (olefinice, acetilenice, iminice etc.) sînt exoterme și reversibile. Căldura reacțiilor de hidrogenare în multe cazuri s-a măsurat direct (G. Kistiakovski) și a permis stabilirea unor relații interesante între conținutul în energie al legăturilor multiple și structură.

Căldurile reacțiilor de hidrogenare a principalelor tipuri de hidrocarburi nesaturate sînt prezentate mai jos:

Hidrocarbura	*Căldura de hidrogenare, în kcal/mol,* $\Delta H_{hidrogenare}$
$CH_2{=}CH_2$ (etenă)	—32,6
$CH_3{-}CH{=}CH_2$ (propenă)	—30,1
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ (1-butenă)	—30,3
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ (cis-2-butenă)	—28,6
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ (trans-2-butenă)	—27,6
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ (tetrametil-etenă)	—26,6
$CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2} CH_2{=}CH_2$ (acetilenă) (etenă)	—42,3
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (1-3-butadienă)	—57,1
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ (1-4-pentadienă)	—60,6
C_6H_6 (benzen)	—49,8
$CH_3{-}C_6H_4{-}CH_3$ (o-xilen)	—47,3

Se observă că substituirea hidrogenilor de la atomii de carbon care poartă dubla legătură determină scăderea căldurii de hidrogenare a acesteia. Căldura de hidrogenare este mai mare în cazul alchenelor cu dublă legătură terminală (1-butenă) decît în cazul alchenelor cu dublă legătură situată către mijlocul catenei (de exemplu 2-butenă). În sfîrşit, poziţia conjugată sau izolată a dublelor legături în moleculă determină variaţii caracteristice ale căldurii de hidrogenare.

Astfel, în cazul dublelor legături conjugate (în butadienă sau în benzen, de exemplu), căldura de hidrogenare determinată experimental este mai mică decît aceea calculată aditiv prin însumarea căldurii de hidrogenare medie a fiecărei duble legături (circa 28,5 kcal/mol în cazul dublelor legături de tipul celor din butene şi ciclohexenă) existente în molecula respectivă. Se ştie că această diferenţă se datoreşte fenomenelor de „conjugare".

Căldura reacţiilor de hidrogenare ale altor tipuri de legături multiple ale carbonului $\left(\rangle C=O, \ \rangle C=N- \right)$ este de asemenea apreciabilă. Evident, efectul termic este funcţie şi de numărul legăturilor multiple existente într-o moleculă care adiţionează hidrogen.

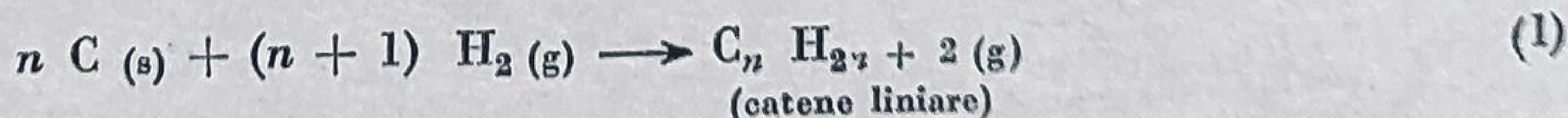
Efectul termic în cîteva reacţii de hidrogenare de tipuri diferite se poate compara mai jos:

Reacţia	*căldura de reacţie, în kcal/mol*
$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 \longrightarrow NH_3$	—12,7 kcal/mol
$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$	—26 kcal/mol
$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O$	—58 kcal/mol

Posibilităţile de realizare, din punct de vedere termodinamic, a reacţiilor de hidrogenare ale alchenelor în alcani şi ale derivaţiilor carbonilici în alcooli se pot evalua pentru compuşi cu număr variabil de atomi de carbon din aceeaşi serie omologă, în modul următor: se reprezintă *variaţia energiilor libere de formare* din elemente — în stare standard la o anumită temperatură — în stare gazoasă *raportată* la numărul atomilor de carbon $\left(\frac{\Delta Z^\circ}{\text{nr} \cdot \text{at. carbon}}\right)$ în funcţie de numărul atomilor de carbon ai hidrocarburii. Cu alte cuvinte, variaţia energiei libere de formare per atom de carbon (kcalorii/atom-gram) cu numărul atomilor de carbon din moleculă n[1].

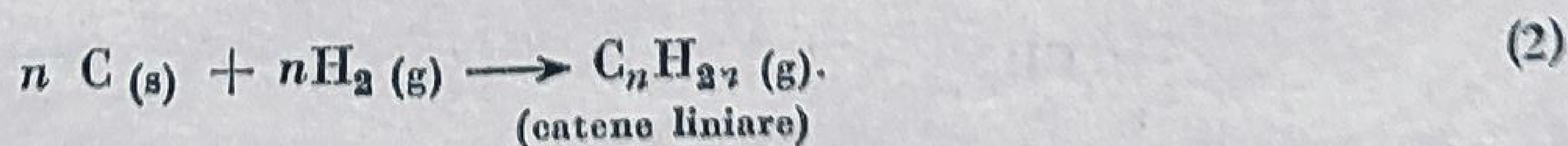
În graficele din figura 85, *a* şi *b* s-a utilizat acest mod de reprezentare a variaţiei posibilităţii termodinamice de formare din elemente în stare standard a hidrocarburilor alchenice şi alcanice liniare cu numărul atomilor de carbon din moleculele respective.

S-au luat astfel în consideraţie reacţiile:



$$n\ C_{(s)} + (n+1)\ H_{2\,(g)} \longrightarrow C_n H_{2n+2\,(g)} \quad \text{(catene liniare)} \qquad (1)$$

şi



$$n\ C_{(s)} + nH_{2\,(g)} \longrightarrow C_nH_{2n\,(g)}. \quad \text{(catene liniare)} \qquad (2)$$

[1] R. Merrel, Fouske, J. Jennings, P. Groggins, *Procese unitare de sinteză organică, loc. cit.*, p. 590.

Reacții de tipul acesta au loc, de altfel, în cursul proceselor, aplicate industrial, de hidrogenare a cărbunilor.

Din examinarea acestor grafice se vede că variația lui $\Delta Z°$ de formare din elemente în stare standard și 100°C per atom de carbon cu numărul ato-

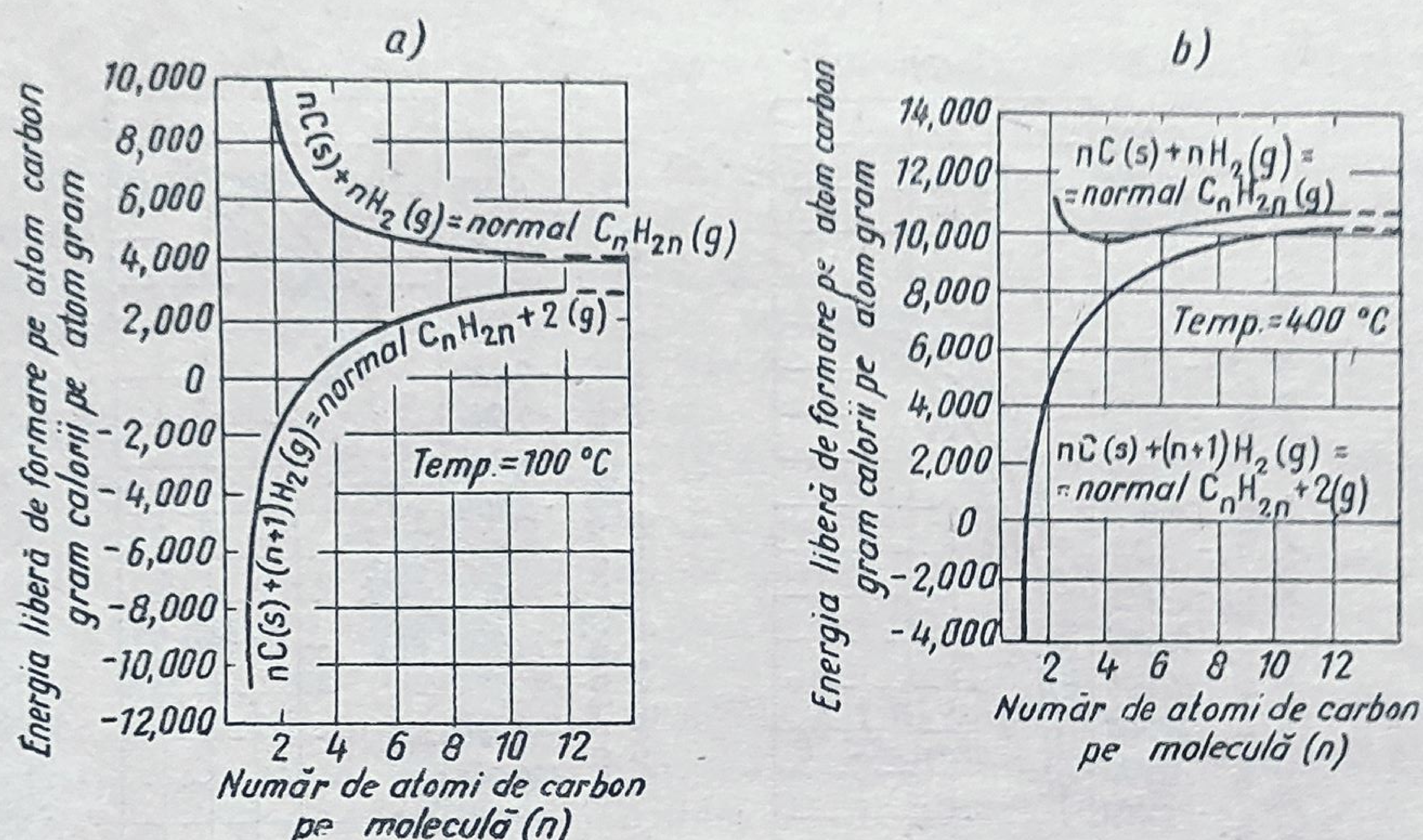
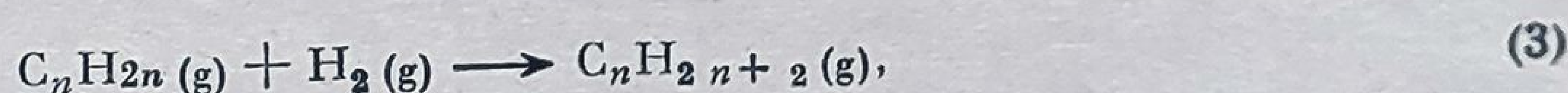


Fig. 85. Variația energiei libere de formare din elemente pe atom de carbon cu numărul atomilor de carbon pentru alcani și alchene normale:
a — la 100°C; *b* — la 400°C.

milor de carbon din molecule este reprezentată pentru *primii termeni* (C_1—C_7) din seria alchenelor și alcanilor cu catene liniare prin două curbe de formă cu totul diferită. Pentru termenii superiori, curbele reprezentînd variația aceleiași mărimi pentru cele două tipuri de reacție au forme analoge și tind asimptotic să se întîlnească. Este ușor de văzut că energia liberă de formare $\Delta Z°$ a *întregii molecule* este dată de produsul dintre valoarea indicată pe ordonată și numărul de atomi de carbon indicat pe abscisă.

Dacă, pe de altă parte, examinăm posibilitatea termodinamică de realizare a reacției:



$$C_nH_{2n}\,(g) + H_2\,(g) \longrightarrow C_nH_{2n+2}\,(g), \tag{3}$$

se constată că variația energiei libere $\Delta Z°$ în această reacție rezultă din grafic și că la 100°C această variație va avea valori negative. Într-adevăr, $\Delta Z°$ formare *din elemente* pentru alchenele liniare — cu 2 — 12 atomi de carbon — au valori numerice pozitive mai mari decît $\Delta Z°$ formare din elemente pentru alcanii liniari — cu același număr de atomi de carbon.

Or, dacă luăm în considerație reacția (3):

$$\Delta Z°_{\text{reacție (3)}} = \Delta Z°\ \text{formare}\ C_nH_{2n+2} - \Delta Z°\ \text{formare}\ C_nH_{2n}$$

$\Delta Z°_{\text{reacție}}$ (3) va avea valori negative (dat fiind relația:

$$\Delta Z°\ \text{formare}\ C_nH_{2n} > \Delta Z°\ \text{formare}\ C_nH_{2n+2}).$$

Reacţiile de hidrogenare ale alchenelor liniare (cu 2 pînă la 12 atomi de carbon) sînt deci posibile termodinamic la 100°C. Valoarea numerică negativă a lui $\Delta Z^{\circ}_{reacţie\ (3)}$ scade însă apreciabil cu temperatura şi la temperaturi ridicate capătă valori numerice pozitive. Va fi deci favorizată deplasarea in-

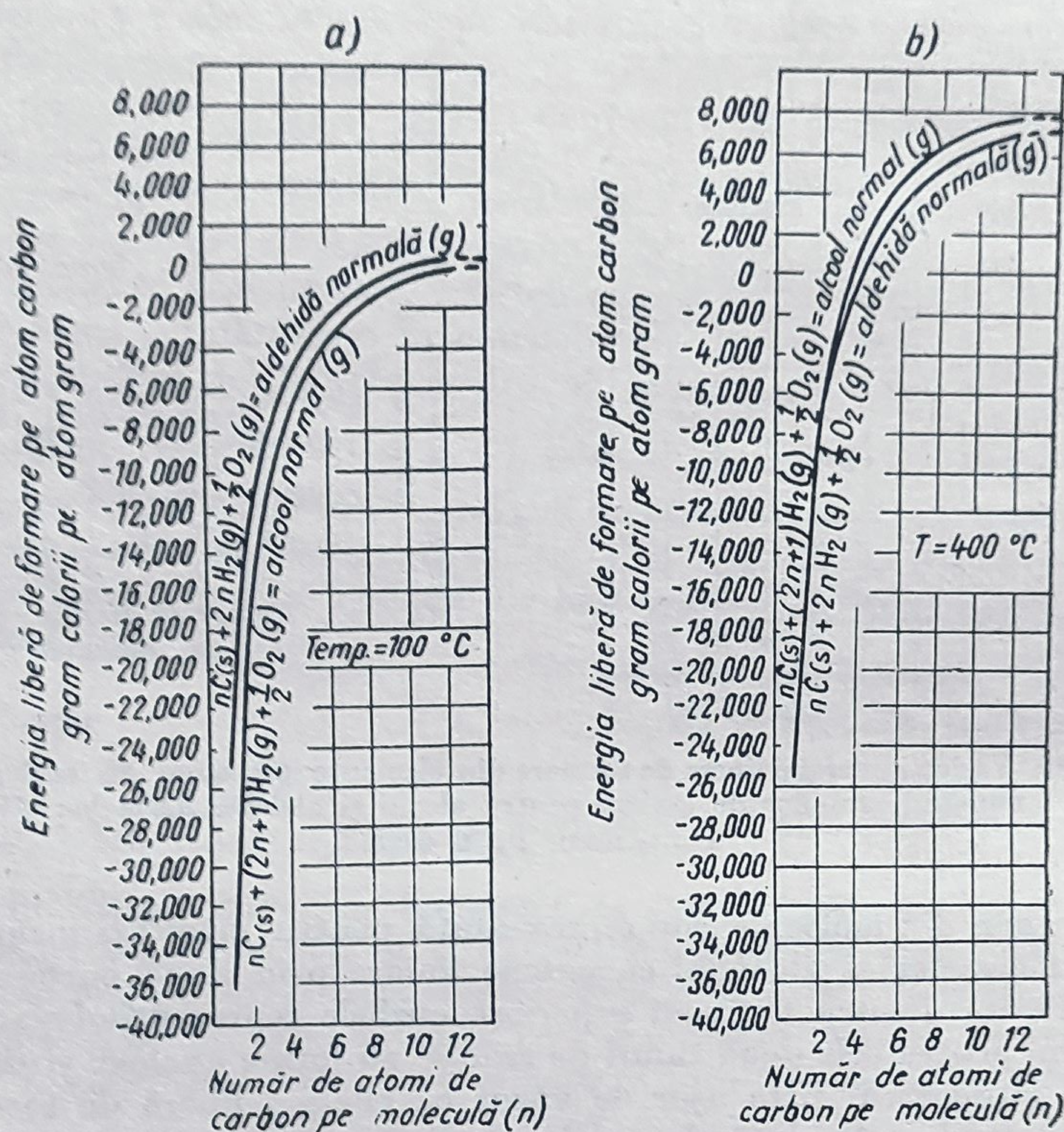


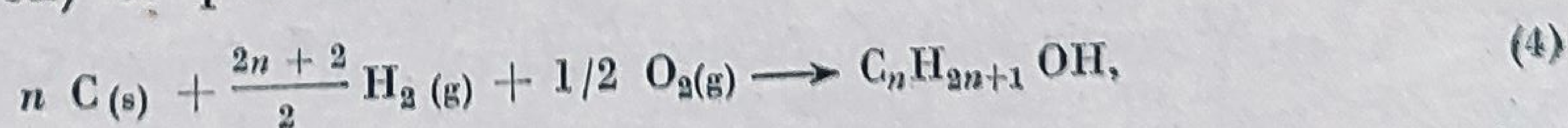
Fig. 86. Variaţia energiei libere de formare din elemente pe atom de carbon cu numărul atomilor de carbon pentru aldehidele şi alcoolii alifatici cu catenă normală :

a — la 100°C; *b* — la 400°C.

versă a echilibrului către reacţia de dehidrogenare, aşa cum de altfel se ştie din studiul proceselor de descompunere termică.

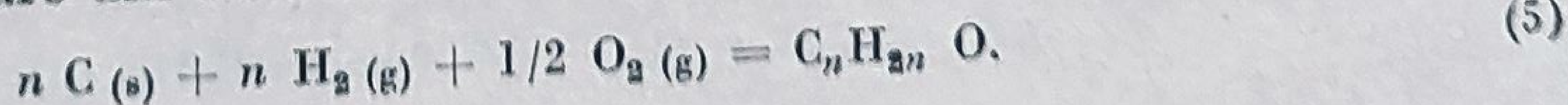
Dacă luăm în consideraţie reacţiile de hidrogenare ale compuşilor carbonilici (aldehide sau cetone) la alcooli primari sau secundari, se poate evalua posibilitatea termodinamică de efectuare a reacţiilor în acelaşi mod ca mai sus.

Reacţiile de formare din elemente ale alcoolilor aciclici liniari (cu 1—12 atomi de carbon) se pot formula :



$$n\ C_{(s)} + \frac{2n+2}{2}\ H_{2\ (g)} + 1/2\ O_{2(g)} \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH, \qquad (4)$$

iar reacţia de formare din elemente ale derivaţilor carbonilici din aceeaşi serie :



$$n\ C_{(s)} + n\ H_{2\ (g)} + 1/2\ O_{2\ (g)} = C_nH_{2n}\ O. \qquad (5)$$

Reacțiile de hidrogenare ale alchenelor liniare (cu 2 pînă la 12 atomi de carbon) sînt deci posibile termodinamic la 100°C. Valoarea numerică negativă a lui $\Delta Z^{\circ}_{reacție\ (3)}$ scade însă apreciabil cu temperatura și la temperaturi ridicate capătă valori numerice pozitive. Va fi deci favorizată deplasarea in-

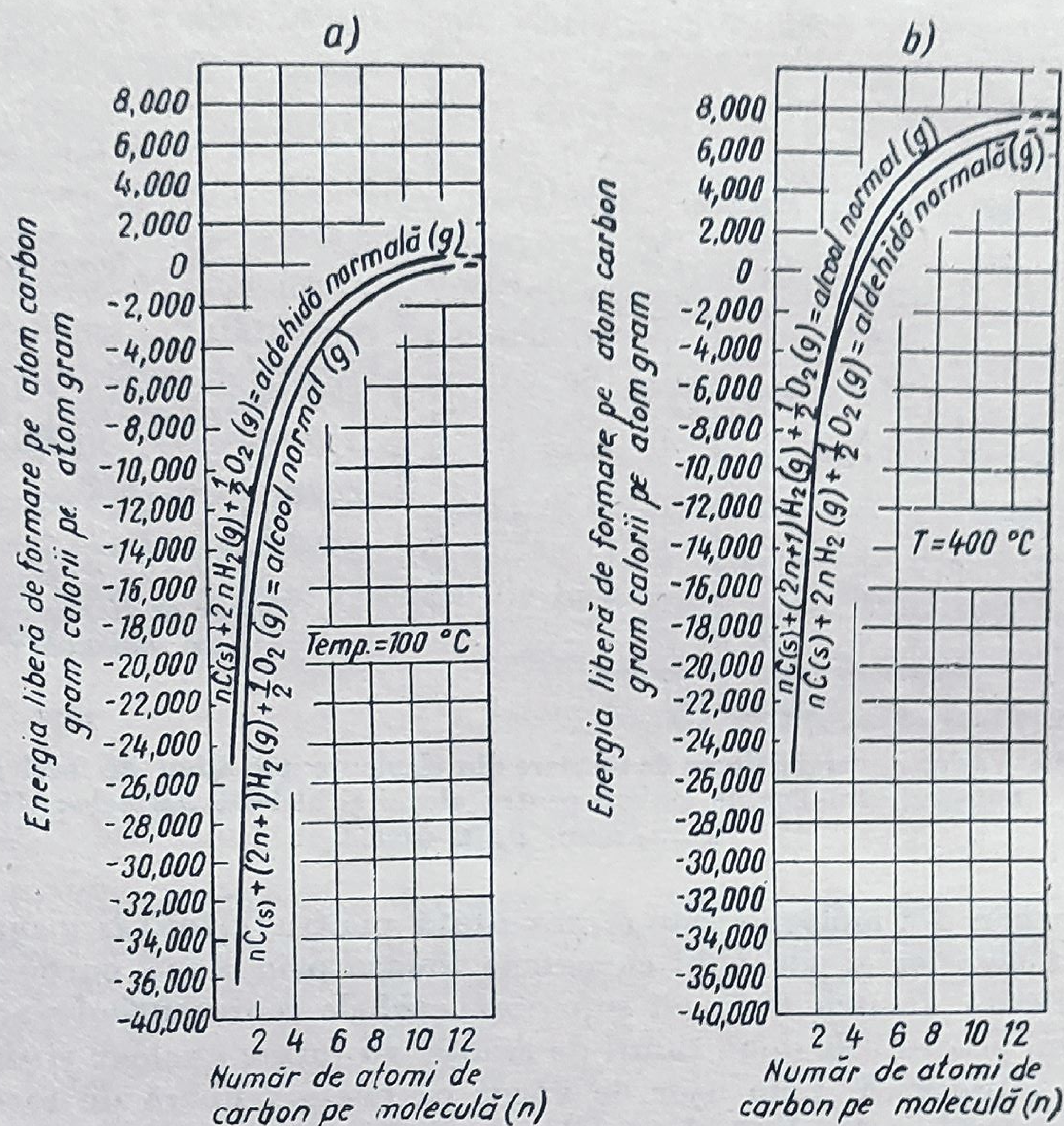


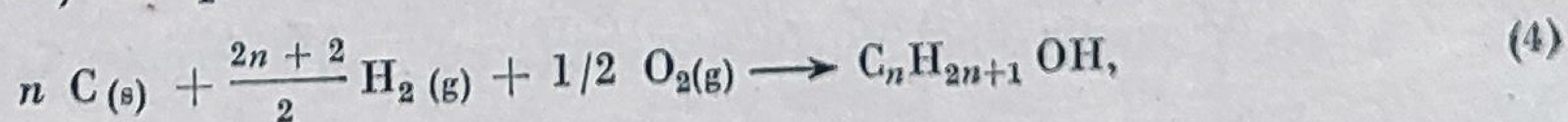
Fig. 86. Variația energiei libere de formare din elemente pe atom de carbon cu numărul atomilor de carbon pentru aldehidele și alcoolii alifatici cu catenă normală :

a — la 100°C; *b* — la 400°C.

versă a echilibrului către reacția de dehidrogenare, așa cum de altfel se știe din studiul proceselor de descompunere termică.

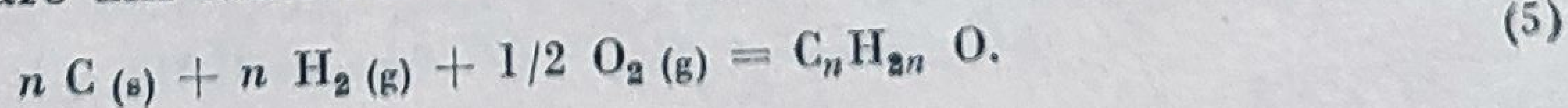
Dacă luăm în considerație reacțiile de hidrogenare ale compușilor carbonilici (aldehide sau cetone) la alcooli primari sau secundari, se poate evalua posibilitatea termodinamică de efectuare a reacțiilor în același mod ca mai sus.

Reacțiile de formare din elemente ale alcoolilor aciclici liniari (cu 1—12 atomi de carbon) se pot formula :



$$n\ C_{(s)} + \frac{2n+2}{2} H_{2\ (g)} + 1/2\ O_{2(g)} \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH, \quad (4)$$

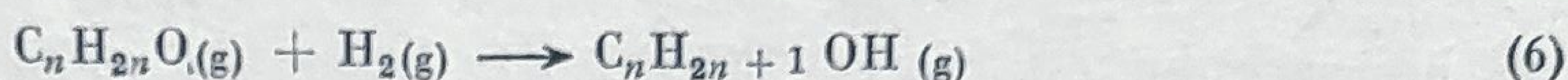
iar reacția de formare din elemente ale derivaților carbonilici din aceeași serie :



$$n\ C_{(s)} + n\ H_{2\ (g)} + 1/2\ O_{2\ (g)} = C_nH_{2n}\ O. \quad (5)$$

Variația energiei libere de formare la 100°C, raportată la numărul atomilor de carbon în funcție de acest număr, este dată în graficele din figura 86, *a* și *b*, pentru 100°C și pentru 400°C.

Se vede că variația energiei libere (ΔZ°) în condițiile precizate pentru reacția (6):



$$C_nH_{2n}O_{(g)} + H_{2(g)} \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH_{(g)} \qquad (6)$$

are, ca și în cazul reacției de hidrogenare a alchenelor în alcani, valori numerice negative.

Și în acest caz, reacția inversă de dehidrogenare a alcoolilor formați este favorizată de temperaturi ridicate, în jurul a 400°C de exemplu, compoziția de echilibru fiind deplasată în favoarea acesteia.

În ambele cazuri însă, se pot obține conversii de echilibru interesante industrial chiar la temperaturi ridicate, la care vitezele de reacție sînt mari, dacă se lucrează la presiuni ridicate.

Variația energiei libere (standard) în reacția de hidrogenare a benzenului în ciclohexan la 327°C (600°K) este $\Delta Z^{\circ}_{600^{\circ}} = +10{,}2$ kcal/mol[1]. De remarcat faptul că pentru sisteme de duble legături conjugate care nu au energii de conjugare de tip aromatic, ΔZ° pentru reacțiile de hidrogenare are valori negative (circa —10 kcal/mol).

Date termodinamice privind reacțiile de hidrogenare ale altor tipuri de combinații aromatice cît și ale unor combinații funcționale conținînd grupe carboxil, nitril și nitro au fost calculate de A. Musaeff și D. Golpern[2].

c. Considerații asupra cineticii unor reacții de hidrogenare[3]

Discutarea cineticii reacțiilor de hidrogenare într-un singur capitol este deosebit de dificilă — chiar într-o formă generală — datorită marii diversități a problemelor ce trebuie luate în considerație. Într-adevăr, reacții de hidrogenare pot avea loc în sisteme omogene (gazoase sau lichide), în sisteme eterogene (gaz-lichid, lichid-lichid, gaz-solid, lichid-solid), în prezența sau în absența catalizatorilor, în medii ionice în urma unui transfer de electroni sau în sisteme de cataliză eterogenă în care nu s-a caracterizat pînă acum natura speciilor moleculare sau atomice ce apar intermediar.

În cazul unora dintre reacțiile de hidrogenare viteza poate fi determinată, într-o măsură mult mai mare decît în cazul altor procese, de influența unora dintre următorii factori: valoarea potențialului de oxido-reducere al sistemului, viteza proceselor de difuzie dintr-o fază în alta a reactanților, viteza procese-

---

[1] J. Taylor, J. Am. Chem. Soc., vol. 60 (1938), p. 627; valorile constantei de echilibru la diferite temperaturi pentru această reacție au fost calculate de A. Voitekhoff, Ucebnîe Zapiski Moscovskogo, Gosudarst. Univ. M. V. Lomonosova nr. 164 (1953), p. 33.

[2] A. Musaeff și D. Golpern, Trudî Inst. Nefti Akad. Nauk SSSR, 1, nr. 2 (1950), p. 244.

[3] B. N. Dolgov, *Cataliza în Chimia Organică, loc. cit.*; P. Emmett și colab., *Cataliza*, vol. 3, *loc. cit.*; B. Brooks și colab, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. 3, Reinhold, New York (1955); H. Storch și colab., Procesul Fischer-Tropsch, Chapman, Londra (1921); V. Komarevski, Petroleum Refiner, vol. 23 (1944), p. 415; L. Jackman, *Progrese în chimia organică*, vol. II, Mc Graw-Hill, New York (1960). Komarevski și colab., *Progrese în cataliză*, vol. II, Academic Press, New York (1951).

lor de adsorbție, chimiosorbție și difuzie în strat adsorbit, orientarea speciilor moleculare adsorbite și, în general, factorii sterici.

Din aceste cauze, comportarea diferitelor tipuri de legături multiple $\left(\rangle C=C\langle, -C\equiv C-, \rangle C=O, \rangle C=N-, -N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \text{ etc.}\right)$ în reacțiile de adiție ale hidrogenului este foarte diferită din punct de vedere cinetic.

Astfel, deși marea majoritate a acestor reacții sînt realizabile în cataliză eterogenă (în sisteme gaz-solid sau lichid-solid), ele se deosebesc prin ordinea de mărime a vitezei globale de reacție (atunci cînd celelalte condiții sînt comparabile), prin nivelul de temperatură la care această viteză devine măsurabilă, prin natura specifică a catalizatorilor necesari, prin influența grupelor substituite la atomii care poartă legăturile multiple, deosebită la fiecare tip de legături etc.

Pe de altă parte, numai unele din aceste diferite tipuri de legături multiple pot da reacții de adiție a hidrogenului în medii ionice prin transfer de electroni (ca, de exemplu, grupe nitro, sisteme de duble legături alchenice conjugate etc.), pe cînd altele pot fi hidrogenate prin intermediul unor derivați funcționali (ca, de exemplu, hidrogenarea derivaților carbonilici).

Tot atît de diferite din punct de vedere cinetic sînt și reacțiile de substituție cu hidrogen a unui alt atom sau a unei grupe de atomi dintr-o moleculă („reacții de hidrogenoliză").

Cinetica reacțiilor de hidrogenare ale combinațiilor organice cu elemente de structură diferite este greu comparabilă, întrucît foarte puține date din literatură sînt obținute în condiții identice.

Marea majoritate a reacțiilor de hidrogenare aplicate în scop preparativ sînt efectuate în sisteme eterogene de cataliză.

Se cunosc și reacții de hidrogenare în sistem omogen care prezintă deocamdată numai un interes teoretic. Printre acestea se pot cita reacțiile de transfer de hidrogen între două specii de molecule, dintre care una joacă rolul de donor de hidrogen și cealaltă de acceptor, ca, de exemplu, dehidrogenarea dihidro-naftalinelor în prezența chinonelor. Reacții de tipul acesta pot avea loc termic, fotochimic sau biochimic, în sistem omogen sau eterogen. Rolul de acceptor de hidrogen îl pot îndeplini și combinații ca : nitro-benzenul, acidul maleic, benzil-amina etc. Din punct de vedere preparativ, aceste reacții sînt interesante mai cu seamă pentru produsul de dehidrogenare obținut și sînt aplicate la scară de laborator.

Studii cinetice sistematice s-au făcut mai cu seamă pentru reacțiile de hidrogenare în cataliză eterogenă ale diferitelor clase de hidrocarburi cu legături multiple: alchene, alchine, aromatice.

Studiul cineticii reacțiilor de hidrogenare ale alchenelor este interesant tehnologic, în special pentru unele procedee de prelucrare a fracțiunilor de țiței (procedee de hidroformare și de hidrofinare, probleme de conducere a procesului Fischer-Tropsch).

Se cunosc mai puține aplicații pe scară industrială ale procedeelor de hidrogenare a alchenelor în scopul fabricării unor hidrocarburi pure (de exemplu hidrogenarea izooctenei în izooctan).

Discuția cineticii acestor reacții cuprinde, de fapt, discuția numeroaselor probleme legate de cataliza eterogenă și nu formează obiectul acestui curs.

Se vor menționa aici numai cîteva rezultate semnificative din domeniul hidrogenării hidrocarburilor.

Astfel, pentru reacția de hidrogenare a etenei în prezența catalizatorilor de nichel s-au stabilit de către unii autori ecuații cinetice de ordinul întîi față de hidrogen și de ordinul zero față de etenă, iar de către alții, și în prezența altor tipuri de catalizatori de nichel, ecuații cinetice față de etena de ordinul doi sau de ordin fracționar[1].

Viteza reacțiilor de hidrogenare în prezența nichelului pentru alchenele inferioare scade în ordinea : etenă > propenă > 2-butenă > izobutenă[2]. În general, această viteză scade pe măsură ce cresc numărul și gradul de ramificare a substituenților alchilici, așa cum se poate vedea în tabela următoare[3].

Hidrocarbura	*Viteza relativă de hidrogenare*
$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	1
cis—$CH_3-CH=CH-CH_3$	2,3
trans—$CH_3-CH=CH-CH_3$	2,3
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	4,8
$CH_3-CH=CH_2$	11
$CH_2=CH_2$	138

Ordinea în care se situează aceste valori ale vitezelor *relative* variază însă, în unele cazuri, cu natura catalizatorului. De exemplu, ele sînt apreciabil diferite în prezența catalizatorilor de platină și de paladiu. Raportul dintre vitezele reacțiilor de hidrogenare, determinate pe componenți în stare pură, nu se păstrează la hidrogenarea acestora în amestec. Astfel, deși vitezele reacțiilor de hidrogenare ale butadienei pure în butenă și ale butenei pure în butan sînt, practic, aceleași, într-un amestec de butadienă și de butenă viteza de hidrogenare a butadienei (cu formarea unei noi cantități de butenă) este cu mult mai mare. Una din explicațiile posibile este valoarea mult mai mare a coeficientului de chimiosorbție al butadienei.

După unele date din literatură[4], reacția de hidrogenare a acetilenei (atît reacția de hidrogenare în etenă cît și reacția de hidrogenare în etan) este de ordinul întîi în raport cu hidrogenul și de ordinul zero sau negativ în raport cu acetilena. O cinetică analogă se pare că are și reacția de hidrogenare a metil-acetilenei.

Studiul cineticii reacției de hidrogenare parțială a acetilenei în etenă a determinat acumularea unui mare număr de cunoștințe privind posibilitățile de „otrăvire" parțială a catalizatorilor, astfel încît viteza reacției de hidrogenare a etenei formate într-o primă etapă să fie mult mai mică (de exemplu „otrăvirea" catalizatorilor de nichel cu seleniu sau cu sulf) decît viteza de hidrogenare a acetilenei.

---

[1] D. Eley în *Cataliza* de P. Emmett și colab., vol. 3, *loc. cit.*
[2] J. Turkevich și colab., J. Phys. Colloid Chem., 55 (1951), p. 1078.
[3] B. Corson în B. Brooks, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. 3, *loc. cit.*, p. 283.
[4] C. Bond, în B. Brooks, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. 3, *loc. cit.*, p. 200.

Hidrogenarea acetilenei în etenă s-a aplicat la un moment dat în scopul fabricării etenei în țările care nu posedau o industrie de petrol. În unele procedee actuale se hidrogenează selectiv acetilenele substituite care impurifică butadiena obținută prin dehidrogenarea butanului[1].

Cinetica hidrogenării hidrocarburilor aromatice a fost mult studiată[2], atît datorită importanței problemelor teoretice fundamentale privind „starea aromatică" legate de acest proces, cît și datorită importanței aplicației tehnologice a acestui procedeu (fabricarea ciclohexanului din benzen, a tetralinei și decalinei din naftalină etc.). În ultimii ani, V. A. Lozovoi[3] a efectuat o serie numeroasă de determinări cinetice în sisteme eterogene de cataliză la hidrogenarea în prezență de nichel pe alumină pentru diverse clase de hidrocarburi.

În condiții comparabile de lucru, viteza reacției de hidrogenare a diverselor clase de hidrocarburi scade în ordinea : alchene $\gg$ cicloalchene $>$ naftalină $>$ benzen $>$ alchil-benzeni $>$ arilbenzeni.

Viteza reacției de hidrogenare a naftalinei la tetralină este de circa 10 ori mai mare decît viteza reacției de hidrogenare a tetralinei la decalină sau a benzenului în ciclohexan.

Cinetica hidrogenării benzenului în sisteme eterogene de cataliză este de ordinul întîi în raport cu hidrogenul și de ordinul zero în raport cu benzenul. Viteza reacțiilor de hidrogenare ale alchil-benzenilor variază — celelalte condiții fiind egale — cu numărul grupelor alchil substituite în nucleu și este practic independentă de dimensiunile și structura grupei alchilice, așa cum se vede în tabela de mai jos.

Vitezele relative de hidrogenare ale unor hidrocarburi aromatice și olefinice la temperaturi cuprinse între 75 și 230°C și 35-200 at în prezența unui catalizator de nichel pe alumină[3].

Hidrocarbură	*Viteză relativă de hidrogenare*
Benzen	100
Monoalchil-benzeni	40
Xileni	22
Trimetil-benzeni	10
Tetrametil-benzeni	4
Pentametil-benzen	0,5
Hexametil-benzen	0,1
Naftalină	330
Ciclohexenă	15 000
1-Hexenă	31 000
Stiren	90 000

[1] Chem. Eng., vol. 60, nr. 3 (1953), p. 116.

[2] H. Smith în *Cataliză* de P. Emmett și colab., vol. 5, *loc. cit.*

[3] V. A. Lozovoi și colab., J. Obșcei himii SSSR, vol. 24 (1954), p. 1803. J. prikladnoi himii SSSR, vol. 27 (1955), p. 159.

Faptul că reacțiile de hidrogenare ale hidrocarburilor benzenice sînt frecvent de ordinul zero în raport cu concentrația hidrocarburii este interpretat ca o indicație semnificativă asupra importanței fenomenelor de chimiosorbție în aceste procese. Discuția mecanismului reacțiilor de cataliză în sistem eterogen, în acest caz, cuprinde un material foarte bogat. A. Balandin[1] a scos net în evidență importanța factorilor geometrici.

d. Catalizatori de hidrogenare

În stadiul actual al cunoștințelor nu se poate prevedea activitatea catalizatorilor, astfel încît determinarea activității catalitice și a modului optim de preparare a catalizatorilor s-a făcut empiric, în urma unui mare număr de încercări experimentale. S-au întrebuințat astfel drept catalizatori de hidrogenare un număr foarte mare de metale și de oxizi metalici, printre care: Mg, V, Cu, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Sn, W, Os, Sr, Pt.

Mai frecvent sînt întrebuințate metalele din grupa a VIII-a (Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Pt). În foarte rare cazuri (hidrogenarea asfalturilor) se folosesc catalizatori nemetalici, ca halogenurile de sulf, de fosfor sau tetraclorura de carbon.

Catalizatorii de tipul Fe, Cr, Ni, Mo, W au tendința de a favoriza procesele de hidrogenare distructivă (rupere de legătură C—C), pe cînd catalizatorii de tipul Pt, Pd, Co, ZnO, Al_2O_3 permit hidrogenarea în trepte și izolarea de produșii intermediari ca în exemplele precedente.

Activitatea și specificitatea acțiunii catalizatorilor poate fi apreciabil mărită prin adăugarea anumitor substanțe numite promotori, cum sînt, de exemplu, oxizii de aluminiu, de thoriu sau de potasiu.

De asemenea, amestecul a două metale poate fi uneori mai activ decît fiecare metal în parte; astfel, cuprul sau cromul pur nu sînt activi la hidrogenarea olefinelor la temperaturi joase, pe cînd amestecul lor este foarte eficace.

Catalizatorii micști se întrebuințează mult în practică, făcînd uneori posibilă conducerea reacției în direcția voită. Astfel, variind compoziția amestecurilor de catalizatori utilizați în hidrogenarea oxidului de carbon se pot obține fie alcooli superiori, fie hidrocarburi nesaturate, fie hidrocarburi saturate. Se utilizează deseori catalizatori micști la hidrogenarea distructivă a cafracțiunilor petroliere[2]. Pînă acum , cei mai întrebuințați catalizatori sînt catalizatorii de nichel și de cupru. Nichelul catalizează hidrogenarea legăturilor nesaturate din compuși aciclici și aromatici, pe cînd cuprul catalizează mai ușor hidrogenarea legăturilor nesaturate din compuși aciclici și mult mai greu hidrogenarea celor aromatice.

---

[1] A. Balandin, Izv. Acad. Nauk SSSR (1957), p. 557 V. și Y. Kogan, Dokladî Acad. Nauk. SSSR, vol. 74 (1950), p. 61.

[2] Se cunosc numeroase exemple de modificare a activității catalizatorilor prin amestecare. Astfel, viteza reacției de hidrogenare a oxidului de carbon pe catalizator de nichel este mărită de cîteva ori prin adăugare de oxid de aluminiu și, în general, prin adăugarea unor mici cantități de Cr, MO, V, W. Activitatea catalizatorului de platină este uneori mărită prin adăugare de $FeCl_3$.

În ultimul timp, se folosesc pe scară industrială catalizatori de platină în procesele de hidrogenare-dehidrogenare a fracțiunilor de petrol.

Spre deosebire de reacțiile de cataliză omogenă, unde viteza reacției este proporțională cu cantitatea de catalizator, în reacțiile de cataliză eterogenă, viteza de reacție depinde în mare măsură de starea de divizare (suprafață activă) a catalizatorului. În cazul catalizatorilor metalici, de exemplu, particulele dispersate au dimensiuni între 10^{-6} și 10^{-7} cm.

Prepararea catalizatorilor. Date fiind aceste relații strînse între activitatea catalizatorului și suprafața lui, modul de preparare a unui catalizator influențează mult activitatea lui. Pentru a obține un grad de dispersie analog celui menționat, nu este suficient să se macine și să se pulverizeze catalizatorul, ci este necesar ca acesta să fie preparat prin una dintre următoarele metode chimice sau fizice, aplicabile în cazul metalelor și al oxizilor metalici: prin calcinare, prin precipitare, din aliaje, sau prin una dintre metodele fizice de preparare a dispersiilor coloide (arc electric, moară coloidală).

În general, catalizatorii oxizi metalici se prepară fie prin calcinarea azotaților respectivi sau a sărurilor de amoniu, fie prin precipitarea din sărurile lor a hidroxizilor și prin calcinarea acestora. Este avantajos să se lucreze cu azotați sau cu carbonați și cu hidroxid de amoniu, întrucît aceștia dau la calcinare produși de descompunere volatili. Catalizatorii metalici se prepară prin reducerea oxizilor respectivi cu hidrogen, la temperaturi specifice fiecărui oxid și uneori și reacției pentru care sînt întrebuințați. Astfel, oxidul de cupru se reduce la 180—200°C, oxidul de nichel și de fier la 350°C[1], oxidul de cobalt la 400°C, oxidul de crom, care se reduce foarte greu, este totuși activat prin tratare cu hidrogen la 500°C.

Dat fiind caracterul exoterm al reacției, temperaturile prea înalte micșorînd suprafața activă a catalizatorului, este necesară o supraveghere atentă a temperaturii de reducere.

Prepararea catalizatorilor metalici din aliaje a luat în ultimul timp o mare extindere[2]. Cel mai întrebuințat catalizator de acest tip este nichelul, preparat după metoda Raney, prin tratarea unui aliaj nichel-aluminiu (1/2) cu o soluție de hidroxid de sodiu (20%). Aluminiul se dizolvă, lăsînd un schelet buretos de nichel foarte activ.

În același mod se prepară și fier, cupru sau cobalt Raney.

De cele mai multe ori, catalizatorii se utilizează depuși pe o masă inertă (suport) care poate fi: cărbune, materiale refractare, piatră ponce, kiselgur, azbest.

Suportul are funcțiunea de a mări dispersia și rezistența mecanică, de a face neglijabilă scăderea suprafeței la reducere și, în general, de a realiza o economie în fabricație.

Activitatea catalitică a catalizatorilor solizi poate fi diminuată sau chiar anulată de prezența unor cantități mici de anumite substanțe („otrăvuri").

---

[1] Catalizatorii de nichel, întrebuințați la fabricarea benzinei sintetice din oxid de carbon și din hidrogen, se reduc totuși la temperaturi mai înalte (450—500°C).

[2] M. Bogaslowski, S. Kasakova, *Catalizatori schelet în chimia organică*, Leipzig, Akademie Verlag (1961).

Condiții de lucru pentru diferite tipuri de reacții de hidrogenare

Compusul supus hidrogenării	Catalizatorul	Temperatura, °C	Presiunea, at	Faza	Produsul obținut
$CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)_2$ diizo-butenă	Ni redus	160—180	3—4	lichidă	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ izooctan
CH $HC \quad CH$ $HC \quad CH$ HC benzen	PtO_2	25	2—3	lichidă dizolvant: acid acetic	CH_2 $H_2C \quad CH_2$ $H_2C \quad CH_2$ CH_2 ciclohexan
benzen	Ni	160—260	50—100	idem	ciclohexan
CH_3-CHO acetaldehidă	Ni	25	110	lichidă	CH_3CH_2OH alcool etilic
$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-$ $-(CH_2)_7-COOH$ acid oleic	Ni	150—250	5—10	lichidă	$CH_3-(CH_2)_{16}COOH$ acid stearic
Idem	$ZnCrO_4$	350	200	lichidă	$CH_3-(CH_2)_7-CH=$ $=CH-(CH_2)_7-$ $-CH_2OH$ alcool oleic
$HC-CH$ $HC \quad C-CHO$ O furfurol	$CuCr_2O_4$ $(Cr_2O_3 +$ $+ CuO)$	160	160	lichidă	$HC-CH$ $HC \quad C-CH_2OH$ O alcool furfurilic
furfurol	Ni Raney	70	40	lichidă	H_2C-CH_2 $H_2C \quad CH-CH_2OH$ O alcool tetrahidro-furfurilic
OH C $HC \quad CH$ $HC \quad CH$ CH fenol	Ni	180	25	lichidă	$CH-OH$ $H_2C \quad CH_2$ $H_2C \quad CH_2$ CH_2 ciclohexanol

Tabela 30 (continuare)

Compusul supus hidrogenării	Catalizatorul	Temperatura, °C	Presiunea, at	Faza	Produsul obținut
CO oxid de carbon	$Zn+Cr_2O_3$	350—400	2—300	gazoasă	CH_3OH metanol
CO oxid de carbon	Fe_3O_4+ $+K_2O$	180—200	1—10	gazoasă	Fracțiuni analoge celor petroliere
Cărbune	FeS sau Mo_2S_3	450—770	300	treapta I: lichidă treaptaII: gazoasă	Fracțiuni analoge celor petroliere
$C_6H_5NO_2$	Ni sau Fe	200	1	vapori	$C_6H_5—NH_2$

printre care sînt : sulful și compușii cu sulf (hidrogenul sulfurat, sulfura de carbon, mercaptanii, tiofenul etc.), arsenul, mercurul, fosforul, oxidul de carbon, acidul cianhidric etc. Sensibilitatea catalizatorilor la otrăvire variază mult cu natura catalizatorului, cu modul lui de preparare și cu temperatura de lucru. Catalizatorii cei mai sensibili la otrăvire sînt aceia care au capacitatea de adsorbție cea mai ridicată : platina, paladiul.

Astfel, catalizatorii de platină devin inactivi la concentrații 1/10 000 hidrogen sulfurat sau 1/1 000 000 acid cianhidric, pe cînd catalizatorii de molibden sînt insensibili la sulf. La hidrogenarea gazului de sinteză se tolerează un conținut de 0,1 g sulf la 100 m^3 gaze.

Catalizatorii pot fi întrebuințați fie sub forma unui strat fix (în camera de reacție), fie sub forma unei pulberi în suspensie, circulînd împreună cu materia primă supusă hidrogenării.

Starea de agregare a sistemului în care se face hidrogenarea poate fi gazoasă, lichidă sau mixtă, în funcție de volatilitatea materiei prime, de variația vitezei ei de hidrogenare cu temperatura și de stabilitatea ei termică. În fază gazoasă, se pot realiza raporturi foarte mari între hidrogen și materia primă, pe cînd în fază lichidă acestea sînt limitate de solubilitatea hidrogenului.

Diversitatea condițiilor de lucru pentru diferite tipuri de reacții de hidrogenare este reprezentată în tabela 30 precedentă.

2. APLICAȚIILE INDUSTRIALE ALE PROCESELOR DE HIDROGENARE ȘI DE REDUCERE

Printre cele mai importante aplicații industriale ale proceselor de hidrogenare sînt : hidrogenarea cărbunilor, a fracțiunilor grele de țiței, a reziduurilor de cracare sau a gudroanelor în scopul fabricării de carburanți, hidrogenarea unor fracțiuni de țiței în scopul rafinării lor, hidrogenarea oxidului de

Tabela 30 (continuare)

Compusul supus hidrogenării	Catalizatorul	Temperatura, °C	Presiunea, at	Faza	Produsul obținut
CO oxid de carbon	$Zn + Cr_2O_3$	350—400	2—300	gazoasă	CH_3OH metanol
CO oxid de carbon	$Fe_3O_4 + K_2O$	180—200	1—10	gazoasă	Fracțiuni analoge celor petroliere
Cărbune	FeS sau Mo_2S_3	450—770	300	treapta I: lichidă treaptaII: gazoasă	Fracțiuni analoge celor petroliere
$C_6H_5NO_2$	Ni sau Fe	200	1	vapori	$C_6H_5—NH_2$

printre care sînt : sulful și compușii cu sulf (hidrogenul sulfurat, sulfura de carbon, mercaptanii, tiofenul etc.), arsenul, mercurul, fosforul, oxidul de carbon, acidul cianhidric etc. Sensibilitatea catalizatorilor la otrăvire variază mult cu natura catalizatorului, cu modul lui de preparare și cu temperatura de lucru. Catalizatorii cei mai sensibili la otrăvire sînt aceia care au capacitatea de adsorbție cea mai ridicată : platina, paladiul.

Astfel, catalizatorii de platină devin inactivi la concentrații 1/10 000 hidrogen sulfurat sau 1/1 000 000 acid cianhidric, pe cînd catalizatorii de molibden sînt insensibili la sulf. La hidrogenarea gazului de sinteză se tolerează un conținut de 0,1 g sulf la 100 m^3 gaze.

Catalizatorii pot fi întrebuințați fie sub forma unui strat fix (în camera de reacție), fie sub forma unei pulberi în suspensie, circulînd împreună cu materia primă supusă hidrogenării.

Starea de agregare a sistemului în care se face hidrogenarea poate fi gazoasă, lichidă sau mixtă, în funcție de volatilitatea materiei prime, de variația vitezei ei de hidrogenare cu temperatura și de stabilitatea ei termică. În fază gazoasă, se pot realiza raporturi foarte mari între hidrogen și materia primă, pe cînd în fază lichidă acestea sînt limitate de solubilitatea hidrogenului.

Diversitatea condițiilor de lucru pentru diferite tipuri de reacții de hidrogenare este reprezentată în tabela 30 precedentă.

2. APLICAȚIILE INDUSTRIALE ALE PROCESELOR DE HIDROGENARE ȘI DE REDUCERE

Printre cele mai importante aplicații industriale ale proceselor de hidrogenare sînt : hidrogenarea cărbunilor, a fracțiunilor grele de țiței, a reziduurilor de cracare sau a gudroanelor în scopul fabricării de carburanți, hidrogenarea unor fracțiuni de țiței în scopul rafinării lor, hidrogenarea oxidului de

carbon fie în scopul fabricării de benzină, fie în scopul fabricării alcoolului metilic și a alcoolilor superiori, hidrogenarea grăsimilor lichide în grăsimi solide, reducerea nitro-benzenului în anilină etc.

Aplicarea proceselor de hidrogenare la prelucrarea fracțiunilor de țiței face obiectul cursurilor de Tehnologia țițeiului și nu va fi tratată aici.

a. Hidrogenarea cărbunilor[1]

Fabricarea carburanților sintetici prin hidrogenarea cărbunilor se aplică pe scară industrială încă din anii 1920—1922 (Bergius).

Cărbunii de pămînt se hidrogenează mai ușor decît carbonul pur, întrucît sînt constituiți în mare parte din combinații cu molecule mari, în care, pe lîngă legăturile de tip grafitic, mai există și legături carbon-hidrogen sau carbon-oxigen, ceea ce permite realizarea reacțiilor de hidrogenare în condiții mai favorabile[2].

În cursul hidrogenării cărbunilor au loc reacții de hidrogenare distructivă, reacții de hidrogenare prin adiție și de redistribuire a hidrogenului (reacții de hidrogenare-dehidrogenare intra și intermoleculară).

De asemenea, au loc numeroase reacții secundare de descompunere termică, de izomerizare etc.

Se pot hidrogena tipuri foarte diferite de cărbuni, de la lignit (cu 65—64% carbon) pînă la huilă (cu 82—84% carbon); antracitul nu se hidrogenează. În general, dau rezultate bune cărbunii cu un conținut mare în bitumine.

Înainte de a intra în fabricație, cărbunele este uscat, pulverizat și amestecat cu catalizatorul în proporție de 1 pînă la 3%.

Se întrebuințează drept catalizator oxid de fier, de wolfram și de staniu sau sulfură de molibden pe suport de oxid de aluminiu.

Hidrogenarea cărbunilor se face în două trepte : în prima treaptă se lucrează în fază lichidă cu catalizator mobil, dispersat în materia primă, iar în a doua treaptă se lucrează în fază de vapori cu catalizator fix.

În prima fază se prepară o pastă compusă din proporții egale de cărbune și ulei greu (punct de fierbere mai mare decît 300°C), obținut în cursul hidrogenărilor precedente, care este trimisă împreună cu hidrogenul, cu ajutorul unor pompe de înaltă presiune, în camerele de reacție care lucrează la 200—300 at și 450—475°C.

Camerele de reacție sînt cilindri verticali din oțel special avînd înălțimea de circa 18 m și capacitatea de circa 40 m³. Întrucît trebuie să reziste la presiuni mari, grosimea pereților acestor camere poate atinge 14 cm, iar greutatea, circa 200 t. În general, aceste camere sînt montate într-o zidărie de beton, pentru a limita efectele eventualelor explozii.

Este necesară o supraveghere strictă a temperaturii de reacție, dată fiind căldura apreciabilă a reacției exoterme (50 kcal/mol). În prima fază se formează

---

[1] Winnacker-Weingartner, *Tehnologie chimică organică*, vol. II, Edit. tehnică, București (1958), p. 440; W. Krönig, *Hidrogenarea catalitică a cărbunilor, uleiurilor minerale și gudroanelor*, Springer, Berlin (1950); H. Tramm, Brennstoff Chem., vol. 32 (1952), p. 21.

[2] S. Weller, Ind. Eng. Chem. (1951), p. 1572; *ibid.*, *Cataliză*, vol. 4, *loc. cit.*, p. 513.

ulei greu, benzină și mici cantități de gaze. Produșii de reacție trec într-un separator, unde se elimină produsul solid nereacționat (cărbune și cenușă), apoi, după destindere, produșii lichizi rămași sînt distilați. Se separă fracțiunile corespunzătoare benzinelor și motorinelor, iar uleiul greu rezidual este întrebuințat la prepararea pastei de cărbune introduse în sistem.

Uleiul mediu obținut (care distilă între 200 și 400°C) este spălat cu alcalii, pentru a elimina fenolii, și hidrogenat din nou, de data aceasta în fază de vapori.

Hidrogenarea în fază de vapori se face în reactoare similare, care conțin însă un strat fix de catalizator și lucrează la 200—300 at și 400—450°C.

Durata reacției este mai mică; se obțin în această fază circa 55% benzină brută și circa 6% gaze permanente (conținînd 60 metan și etan), restul fiind o fracțiune mai grea, care se reintroduce în circuit. Regenerarea catalizatorilor care își pierd activitatea din cauza depunerilor de cărbune se face prin simplă oxidare cu aer la 500°C.

Produșii obținuți la hidrogenarea cărbunilor sînt, în general, analogi celor obținuți din țițeiurile naturale; unele fracțiuni de benzină sintetică au o cifră octanică ridicată, care variază între 80 și 90.

Circulația materialelor într-o instalație de hidrogenare se poate urmări în schema din figura 87.

Randamentele obținute la hidrogenare variază apreciabil cu compoziția cărbunilor întrebuințați; în general, la hidrogenarea cărbunilor bruni se obțin circa 0,7 t hidrocarburi lichide (benzină, motorină) pentru o tonă de cărbune. Pentru o tonă de benzină obținută se consumă circa 1 500 m³ hidrogen.

Hidrogenarea cărbunilor permite obținerea unor randamente mari în carburanți lichizi; astfel, la o tonă de fracțiune de ulei ușor (benzină și motorină)

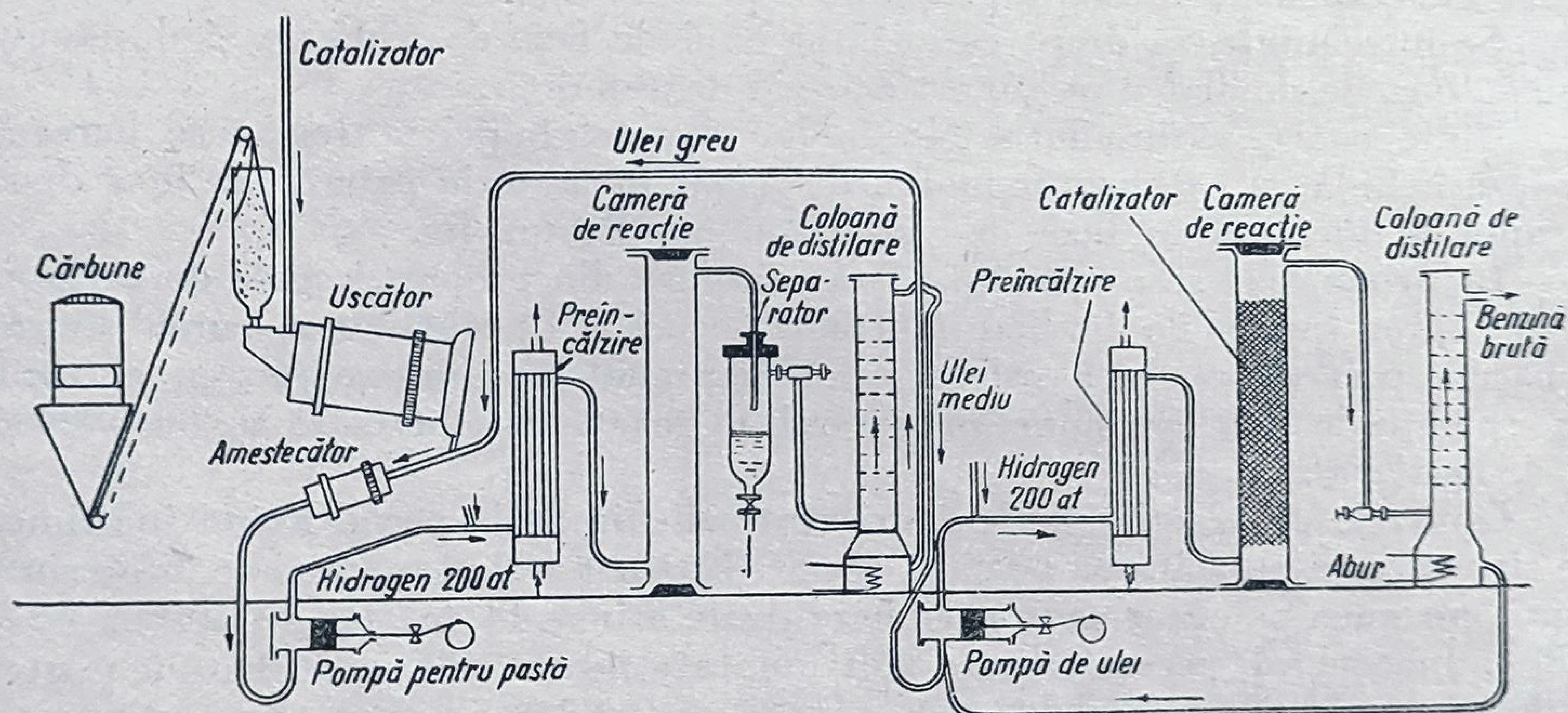


Fig. 87. Schema de principiu a unei instalații pentru hidrogenarea cărbunilor.

sînt necesare 1,4 t cărbune, pe cînd la distilarea uscată a cărbunilor sînt necesare între 17 și 22 t cărbune pentru obținerea din gudroane a unei fracțiuni corespunzătoare de ulei ușor. În cursul ultimilor 20 de ani s-au fabricat cantități importante de benzină sintetică prin acest procedeu, capacitatea de producție a unora din instalațiile cunoscute atingînd anual 400 000 t.

b. Hidrogenarea oxidului de carbon și reacțiile care au loc în cursul acestui proces[1]

Amestecurile de oxid de carbon și de hidrogen se fabrică de mult pe scară industrială, prin reacția clasică a gazului de apă — tratarea cărbunilor cu vapori de apă — și în ultimul timp, prin tratarea metanului cu vapori de apă (v. cap. „Oxidarea").

În unele procedee mai noi se obțin randamente mai bune în gaz de sinteză, cu costuri de investiție mai mici, prin oxidarea incompletă a metanului cu oxigen pur.

Amestecurile de oxid de carbon și de hidrogen sînt întrebuințate în cantități industriale în scopuri foarte diferite : combustibili gazoși, sursă de hidrogen, sursă de oxid de carbon și materie primă pentru fabricarea alcoolului metilic, a alcoolilor superiori și a benzinei sintetice.

Reducerea catalitică a oxidului de carbon în prezența fierului era cunoscută încă din 1912, cînd s-au obținut, printre produșii de reacție : alcool metilic, alcooli superiori, aldehide, cetone, acizi, esteri și cantități mici de hidrocarburi lichide.

S-a aplicat această reacție la fabricarea alcoolului metilic.

Mai tîrziu, după 1923 (F. Fischer și H. Tropsch), au fost stabilite, în cursul unor studii sistematice, relațiile dintre condițiile de lucru și catalizator, temperatură, presiune și natura produșilor formați.

S-a pus astfel în evidență faptul foarte important că distribuția produșilor de reacție (compuși oxigenați sau hidrocarburi) este funcție în mare măsură de presiunea de lucru. La presiuni înalte se formează procente mari de alcooli, iar la presiuni joase sau la presiunea atmosferică se formează hidrocarburi.

Influența celorlalți factori asupra conversiei și a randamentului în diferiți produși de reacție a fost studiată sistematic mai tîrziu (B. Dolgov, H. Storch). S-a ajuns astfel la fabricarea prin această metodă, pe cale industrială mare, atît a alcoolului metilic și a omologilor lui, cît și a benzinei sintetice.

1) *Hidrogenarea oxidului de carbon în alcool metilic.* În sisteme eterogene de cataliză și în anumite condiții de lucru, reducerea oxidului de carbon poate duce la conversii mari în alcool metilic după următoarea schemă de reacție reversibilă :



$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \Delta H = -26 \text{ kcal/mol}$$
$$\Delta Z^\circ_{313^\circ K} = -25 \text{ kcal/mol.}$$

Valoarea constantei de echilibru K_p pentru această reacție este[2] la 260°C de circa $1{,}5 \times 10^{-3}$, iar la 380°C de circa $2{,}7 \times 10^{-5}$. Se observă deci o scădere foarte rapidă a conversiilor de echilibru pe măsură ce crește temperatura, aceste conversii devenind cu totul nefavorabile în jurul a 400°C.

Pe de altă parte, la temperaturi sub circa 300°C, viteza reacției este prea mică, chiar în prezența catalizatorilor, pentru a permite aplicarea industrială.

---

[1] F. Kainer, *Sinteza hidrocarburilor după Fischer-Tropsch*, Berlin, Springer (1960).
[2] Newton, Dodge, J. Am. Chem. Soc., vol. 56 (1934), p. 1287.

Variația mărimii K_γ [1] cu presiunea la diferite temperaturi, prezentată în figura 88[2], arată că la presiuni ridicate (200—300 at) și abaterea de la idealitate favorizează conversia.

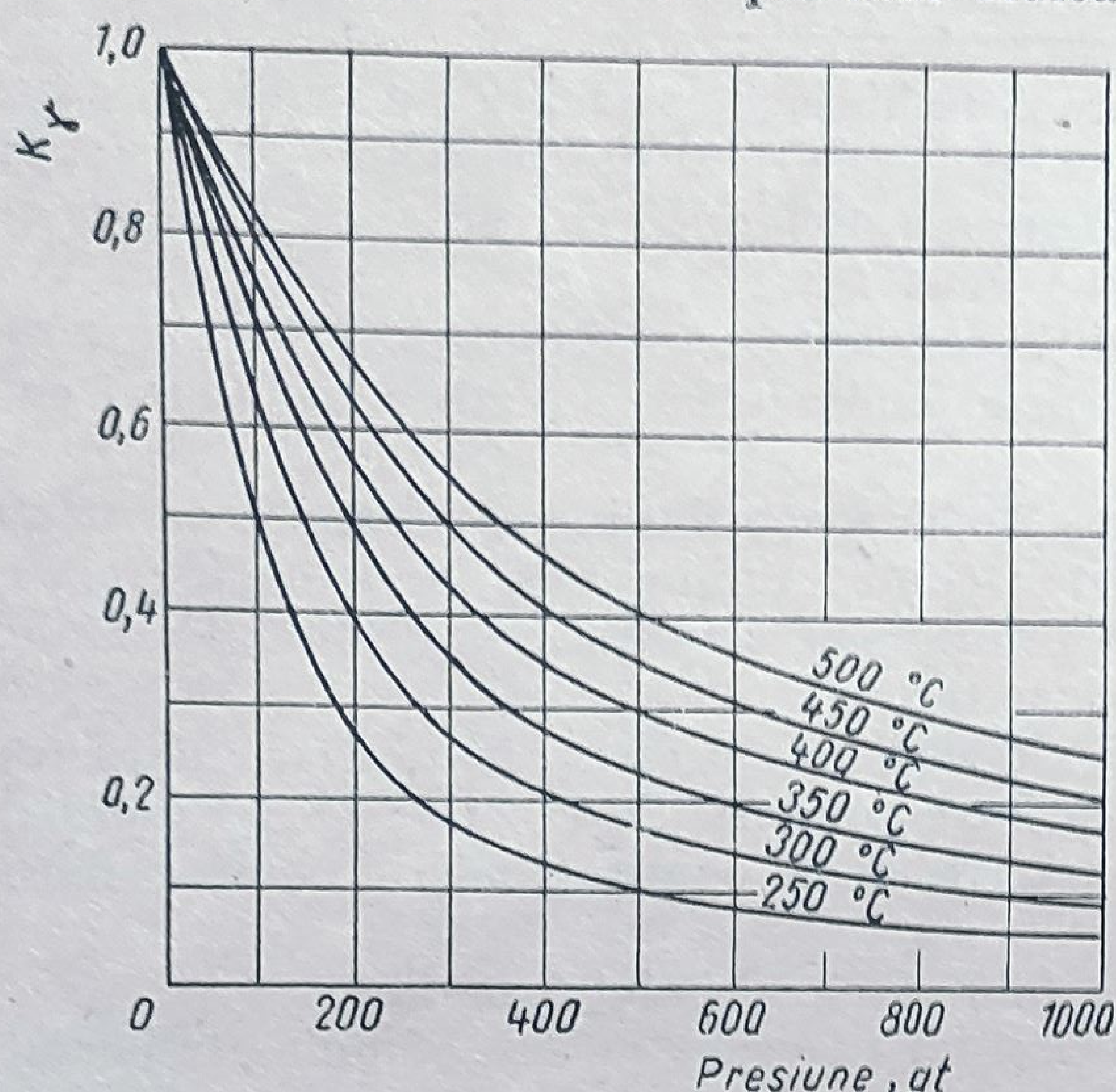


Fig. 88. Variația constantei K_γ la diferite temperaturi, cu presiunea.

Pe lîngă reacția de formare a metanolului discutată mai înainte pot avea loc numeroase alte reacții, ca, de exemplu: hidrogenarea oxidului de carbon cu formare de metan și apă, reacții de disproporționare a oxidului de carbon cu formare de carbon elementar și de bioxid de carbon, diferite tipuri de reacții de condensare între produșii intermediari sau între produșii intermediari și oxidul de carbon cu formare de hidrocarburi și de compuși oxigenați etc.

Posibilitatea termodinamică de efectuare a acestor diverse reacții variază însă în mod diferit cu temperatura, așa cum se vede în tabela 31.

Tabela 31

Variația energiilor libere ($\Delta Z°$) cu temperatura, pentru cîteva reacții ale oxidului de carbon[3]

Reacția	27°C	127°C	227°C	327°C	427°C
$CO+2H_2 \longrightarrow CH_3OH$	— 6,3	— 0,8	+ 5	+10,8	+16,7
$CO+3H_2 \longrightarrow CH_4+H_2O$	—33,8	—28,5	—23,01	—17,29	—11,44
$2CO+2H_2 \longrightarrow CH_4+CO_2$	—40,67	—34,36	—27,87	—21,22	—14,49
$nCO+2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n}+ +nH_2O$	—27,23	—19,34	—11,10	— 2,67	+5,90
$nCO+(2n+1)\ H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}+ +nH_2O$	—51,32	—40,46	—20,18	—17,62	—5,87

Din această tabelă se vede că valorile lui $\Delta Z°$ pentru reacția de formare a metanolului sînt cele mai mari și că la temperaturi peste 180°C devin pozitive

---

[1] v. paragraful „Calculul conversiei de echilibru termodinamic" din partea introductivă a cursului.
[2] H. E. Well, Ind. Eng. Chem., vol. 41 (1949), p. 152.
[3] G. Natta în *Cataliză*, vol. 3, *loc. cit.*, p. 353.

($\Delta Z^{\circ} = 0$ la 180°C). Întrucît reacția are loc cu o micșorare apreciabilă a volumului, la presiuni ridicate se obțin, așa cum s-a văzut mai înainte, conversii mari.

Fabricarea alcoolului metilic. În instalațiile industriale cunoscute se lucrează la temperaturi între 300 și 350°C și la presiuni între 250 și 300 at, în prezența unui catalizator care conține, în general, 60% oxid de zinc, 30% oxid de crom, iar restul grafit; se folosesc mai rar catalizatori de cupru.

Este necesară o desulfurare eficace a gazelor introduse în reacție pentru a evita otrăvirea catalizatorului. În practică se alege viteza spațială a gazelor astfel, încît eliminarea căldurii de reacție din reactor să poată fi ușor controlată.

În general, după pornire nu mai este necesară încălzirea reactorului.

Se lucrează în instalații analoge acelora pentru sinteza amoniacului, în care, însă, reactoarele sînt căptușite cu cupru, pentru a evita formarea ferocarburilor care ar otrăvi catalizatorul.

Raportul H_2/CO în gazul de sinteză folosit la sinteza metanului este cel teoretic, 2/1, dar se menționează în literatură posibilitatea întrebuințării în același scop a amestecurilor cu raportul H_2/CO variind între 1/1 și 3/1.

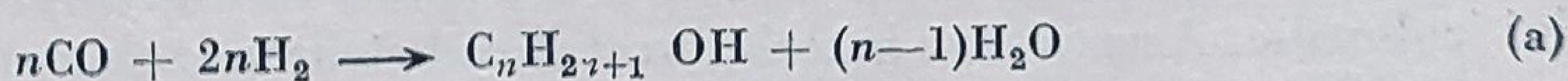
Randamentul în alcool crește cu cît scade timpul de contact; astfel, după B. Dolgov și Korpev, în cazul unui catalizator cu compoziția patru părți ZnO, pentru o parte Cr_2O_3, la un timp de contact de 150 s, se formează 170 cm³ alcool metilic pe litru de catalizator și oră, pe cînd la un timp de contact de 20 s se formează 750 cm³.

Alcoolul format este condensat sub presiune (210—280 at), pentru a se putea realiza o separare cît mai eficace din gazul care va fi recirculat. Alcoolul brut condensat conține: 0,02—0,06% acetonă; 0,1—0,2% aldehide; 0,05—0,09% olefine; 0,07% pentacarbonil de fier. Acestea pot fi eliminate prin oxidare selectivă.

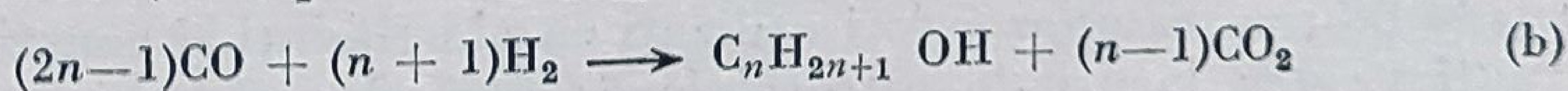
La rectificare se obține un alcool metilic cu puritatea necesară. Teoretic, pentru o tonă de alcool metilic se consumă 700 m³ CO și 1 400 m³ H_2 (2 100 m³ gaz de sinteză), obținîndu-se un randament de 80—85%.

Datorită creșterii consumului de formaldehidă, care se prepară încă, în cea mai mare parte, din alcool metilic, fabricarea acestuia din gaz de sinteză se aplică pe scară industrială din ce în ce mai mult și tinde să înlocuiască fabricarea alcoolului metilic de la distilarea lemnului.

2) *Reacții de formare a alcoolilor superiori.* Pe lîngă reacțiile oxidului de carbon enumerate mai sus, mai pot avea loc și reacții de formare a unor alcooli superiori cu catene liniare după schemele generale:



$$n\text{CO} + 2n\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O} \qquad \text{(a)}$$



$$(2n-1)\text{CO} + (n+1)\text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{CO}_2 \qquad \text{(b)}$$

Variația energiei libere ΔZ° raportată la un atom de carbon cu temperatura pentru reacțiile de formare a alcoolilor $C_1 - C_{20}$ cu formare simultană de apă (reacții de tip a) poate fi urmărită în graficul din figura 89[1].

Se vede că aceste variații sînt reprezentate prin linii drepte paralele care par a tinde către o limită pentru reacțiile de formare a alcoolilor cu mai mult de 20 atomi de carbon.

[1] R. Anderson, *Cataliza*, vol. 4, *loc. cit.*, p. 8.

Calculul variației energiilor libere ΔZ° cu temperatura pentru reacțiile de formare a alcoolilor superiori cu formare simultană de bioxid de carbon (reacții de tip b) arată că valoarea constantelor de echilibru pentru acest tip de reacții este — în condiții identice — mai mare decît pentru reacțiile de tip (a). Astfel, la 300°C, constanta de echilibru pentru formarea etanolului după o reacție de tip (b) este de 5,7 pe cînd constanta de echilibru pentru formarea etanolului la aceeași temperatură după o reacție de tip (a) este de numai 0,18.

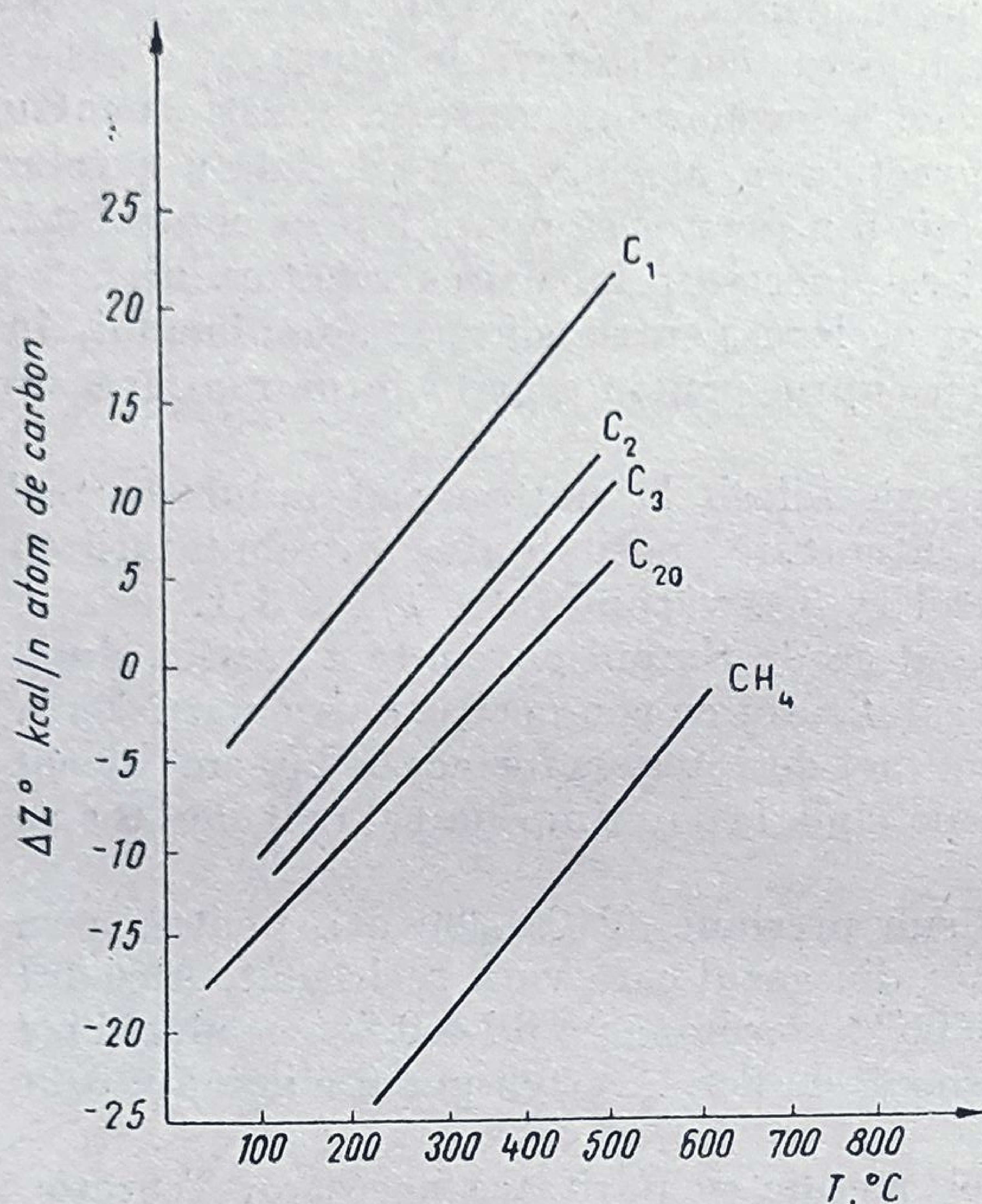


Fig. 89. Variația energiei libere ΔZ° pe atom de carbon pentru reacțiile de formare, din $CO + H_2$, a alcoolilor C_1—C_{20} și pentru reacția de formare a metanului.

Fabricarea alcoolilor superiori. S-a subliniat înainte că variații mici în condițiile de lucru provoacă schimbări importante în compoziția produșilor. Astfel, dacă se adaugă la catalizatorul menționat 1% oxid de potasiu sau se lucrează la temperaturi mai înalte cu catalizatori conținînd fier, se obține un condensat cu următoarea compoziție (% greutate) medie:

Alcool metilic	50—55
Apă	22—25
Dimetil-eter	1—3
Alcool propilic (n)	1—2
Alcool izobutilic	11—12
Alcooli C_5	2
Alcooli C_6—C_7	2—5
Alcooli C_8—C_9	1—2
Alcooli C_{10}—C_{14}	1
Alcooli superiori	1—2

Dintre alcoolii superiori alcoolul izobutilic se găsește deci în procentele cele mai ridicate. Mecanismul reacțiilor de formare a acestor alcooli nu este încă bine stabilit (condensare aldolică, condensare cu eliminare de apă, formare intermediară de acizi etc.) și nu se poate explica formarea preferențială a alcoolului izobutilic. Acesta este întrebuințat la fabricarea izobutenei; ceilalți sînt folosiți la fabricarea unor esteri utilizați ca plastifianți și constituie, ca atare, dizolvanți pentru lacuri de nitroceluloză; mai ales alcoolii cu peste 12 atomi de carbon sînt materii prime prețioase pentru fabricarea detergenților.

3) *Reacții de formare a hidrocarburilor din oxid de carbon și hidrogen.* Fabricarea benzinei și a altor fracțiuni analoge produselor petroliere din amestecuri de oxid de carbon și de hidrogen prezintă un deosebit interes, întrucît aceste amestecuri pot fi obținute în cantități industriale fie din cărbuni, fie din metan.

Pentru fabricarea a 1 000 l benzină prin intermediul gazului de sinteză sînt necesare 4,9 t cărbune sau 1,89 t metan, randamentul de transfer al enegiei calorice fiind mai mare în cazul metanului.

Ca urmare a creşterii continue a consumului de carburant se examinează de pe acum posibilitatea asigurării unei mari părţi din producţia de carburant din gazul de sinteză.

Formarea hidrocarburilor din oxid de carbon şi hidrogen la temperaturi între 200 şi 400°C şi presiuni pînă la 30—40 at în sisteme eterogene de cataliză se poate reprezenta prin următoarele scheme generale de reacţie :



$$nCO + (2n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (1)$$



$$nCO + 2nH_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + {}_nH_2O;$$



$$2nCO + (n+1)H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + nCO_2 \quad (2)$$



$$2nCO + nH_2 \longrightarrow C_n\ H_{2n} + nCO_2.$$

Toate aceste reacţii sînt puternic exoterme. Raportul dintre căldura reacţiei de formare a hidrocarburilor parafinice şi a apei şi numărul atomilor lor de carbon (căldura de reacţie raportată la un atom de carbon) este de ordinul 38—42 kcal. În cazul schemelor de reacţie în care are loc formarea de bioxid de carbon, această valoare este de ordinul 47—50 kcal.

Căldurile de reacţie, energiile libere de reacţie şi logaritmul constantelor de echilibru pentru reacţiile de formare din oxid de carbon şi hidrogen a metanului, hexanului, hexenei, eicosanului şi eicosenei sînt date în tabela 32.

Din examinarea datelor din tabelă rezultă că în zona de temperatură 250—350°C toate aceste tipuri de reacţii sînt realizabile, din punct de vedere termodinamic, cu conversii favorabile. $\Delta Z°$ de reacţie păstrează în aceste cazuri valori numerice negative chiar la 350°C.

Variaţia lui $\Delta Z°$ de reacţie devine pozitivă la temperaturi peste 380—420°C cînd conversiile de echilibru devin nefavorabile.

Cinetica acestor reacţii a făcut obiectul a numeroase cercetări[1] dat fiind

Tabela 32

Date termodinamice privind reacţiile de formare a unor hidrocarburi din oxid de carbon şi hidrogen[1]

	ΔH, kcal/g mol				$\Delta F°$, kcal/g mol*				log 10 K			
	H_2O formată		CO_2 format		H_2O formată		CO_2 format		H_2O formată		CO_2 format	
	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C	250°C	350°C
Metan	—51,47	— 52,7	— 60,93	— 61,45	— 22,3	—15,8	— 26,2	— 18,6	9,3	5,5	10,95	6,5
n-Hexan	—236,8	—239,35	—293,7	—294,7	— 55,6	—19,1	— 83,3	— 40,5	23,2	6,7	34,8	14,2
1-Hexen	—206,0	—208,35	—262,75	—263,55	— 41,9	— 9,4	— 69,7	— 31,1	17,5	3,3	29,1	10,9
n-Eicosan ($C_{20}H_{42}$) ..	—762,0	—769,8	—951,6	—954,1	—154,5	—31,7	—254,0	—106,1	64,5	11,2	106,0	37,2
1-Eicosen ($C_{20}H_{40}$)...	—731,5	—739,0	—920,8	—923,0	—142,6	—20,0	—236,0	— 86,5	59,5	7,0	98,5	30,3

* $\Delta F°$ este starea de energie liberă standard.

[1] H. Storch, Golumbic, Anderson, *Procesul Fischer-Tropsch şi sinteze legate de acesta*, J. Wiley, New York (1951). H. Kolbel, Erdöl und Kohle (1952), p. 1; *ibid.* Brennstoff Chem. vol. 33 (1952), p. 13; *ibid.* vol. 38 (1957), p. 2.

[1] R. Anderson, *Cataliză*, vol. 4, *loc. cit.*, p. 257.

importanța obținerii unor distribuții procentuale a produșilor de reacție (parafine, olefine, produși oxigenați) interesante din punct de vedere economic.

Într-adevăr, nu numai variația constantelor de echilibru cu temperatura este apreciabil diferită pentru aceste tipuri de reacții, dar și variația vitezei acestor reacții cu temperatura și mai cu seamă cu natura catalizatorilor este foarte deosebită.

Din această cauză, schimbări mici în condițiile de lucru provoacă variații foarte mari în compoziția procentuală a produșilor de reacție obținuți.

Interpretarea numeroaselor date din literatură este în acest caz, de multe ori dificilă datorită diversității modului lor de prezentare.

În general, conversia se exprimă în procente molare amestec $H_2 + CO$ consumat și distribuția produșilor — în procente moli produs obținut raportat la procente moli $H_2 + CO$ consumat.

De multe ori însă în literatură se exprimă conversiile în g (produs)/m³ gaz de sinteză introdus la alimentare.

De asemenea, s-a mai urmărit variația vitezei de reacție cu temperatura, comparînd productivitatea unui reactor la conversii constante obținute prin variația debitului de alimentare.

Studiile cinetice ale acestor reacții cuprind desigur toate problemele catalizei în sisteme eterogene gaz-solid, probleme care, după cum se știe, nu sînt încă bine cunoscute și a căror discuție nu intră în cadrul acestui curs. Este important de subliniat însă, că mersul reacțiilor este foarte diferit în prezența catalizatorilor de cobalt, față de mersul reacțiilor în prezența catalizatorilor de fier.

În prezența catalizatorilor de cobalt, reacțiile de formare a hidrocarburilor au loc în cea mai mare parte după schema (1), cu formare simultană de apă, pe cînd în prezența catalizatorilor de fier se formează, pe lîngă hidrocarburi, atît apă cît și bioxid de carbon, după schema de reacție (2).

S-au propus diferite forme de ecuații cinetice pentru reprezentarea mersului acestor reacții în intervale mai mult sau mai puțin largi de condiții de lucru. Astfel, pentru conversii între 25 și 45%; în prezența catalizatorilor de cobalt și oxid de thoriu pe suport de silicagel, la presiunea atmosferică, raportul H_2/CO este în jurul lui 2 și temperatura în jurul a 200°C variația conversiei x cu viteza spațială v_s este aproximativ liniară și poate fi reprezentată printr-o ecuație de forma:

$$x = a + \frac{b}{v_s},$$

în care a și b sînt constante[1].

Proporția de metan format crește cu creșterea temperaturii și a raportului H_2/CO. Conținutul în olefine în fracțiunea corespunzătoare benzinei (p. f. 30—150°C) din produsul de reacție este cu atît mai mare, cu cît raportul H_2/CO din gazul inițial este mai mic.

Astfel, la un raport inițial H_2/CO de 1/1, în anumite condiții, se obține o fracțiune de benzină conținînd circa 60% olefine; pe cînd la un raport inițial H_2/CO de circa 3/1 se obține, celelalte condiții fiind egale, o fracțiune de benzină cu numai 12% conținut în olefine.

---

[1] N. Erosejev, P. Runtso, A. Volkowo, Acta Physico-Chimia SSSR, vol. 13 (1940), p. 111.

Conţinutul în olefine este de asemenea cu atît mai mare cu cît timpul de „contact" este mai mic.

Variaţia distribuţiei produşilor de reacţie ai gazului de sinteză cu temperatura la 11 at, pentru un catalizator de Co—ThO_2—MgO pe kiselgur, este dată în tabela 33.

Tabela 33

Variaţia distribuţiei produşilor de reacţie ai gazului de sinteză cu temperatura pentru catalizatori de cobalt (Co — Th O_2 Mg.O — catalizator pe kiselgur cu $2H_2 + 1CO$ gaz la 11 at)

Temperatura °C	Debit l/gCO /oră	Conversie, H_2+CO, %	Distribuţia produsului. Total % greutate					Greutatea medie moleculară	Procente greutate produşi lichizi şi solizi	
			C_1	C_2—C_4	<200°C	200—300°C	300°C		Olefine	Alcooli
160	1,03	26	21,9	18,1	36,3	17,1	6,6	104	29,3	20,2
167	1,00	50	9,3	14,0	30,9	18,1	27,7	178	11,4	13,4
173	0,97	80	8,8	9,5	25,8	18,6	37,3	208	7,1	8,3
176	0,97	91	12,5	8,3	24,0	18,7	36,5	205	6,9	6,0
182	0,93	88	14,2	5,3	21,2	21,7	37,6	211	8,2	2,1
182	6,25	28	35,8	6,4	25,3	16,4	16,1	126	14,9	4,8

De asemenea, în graficul din figura 90 se vede variaţia acestei distribuţii cu presiunea, la 185°C, pentru acelaşi catalizator.

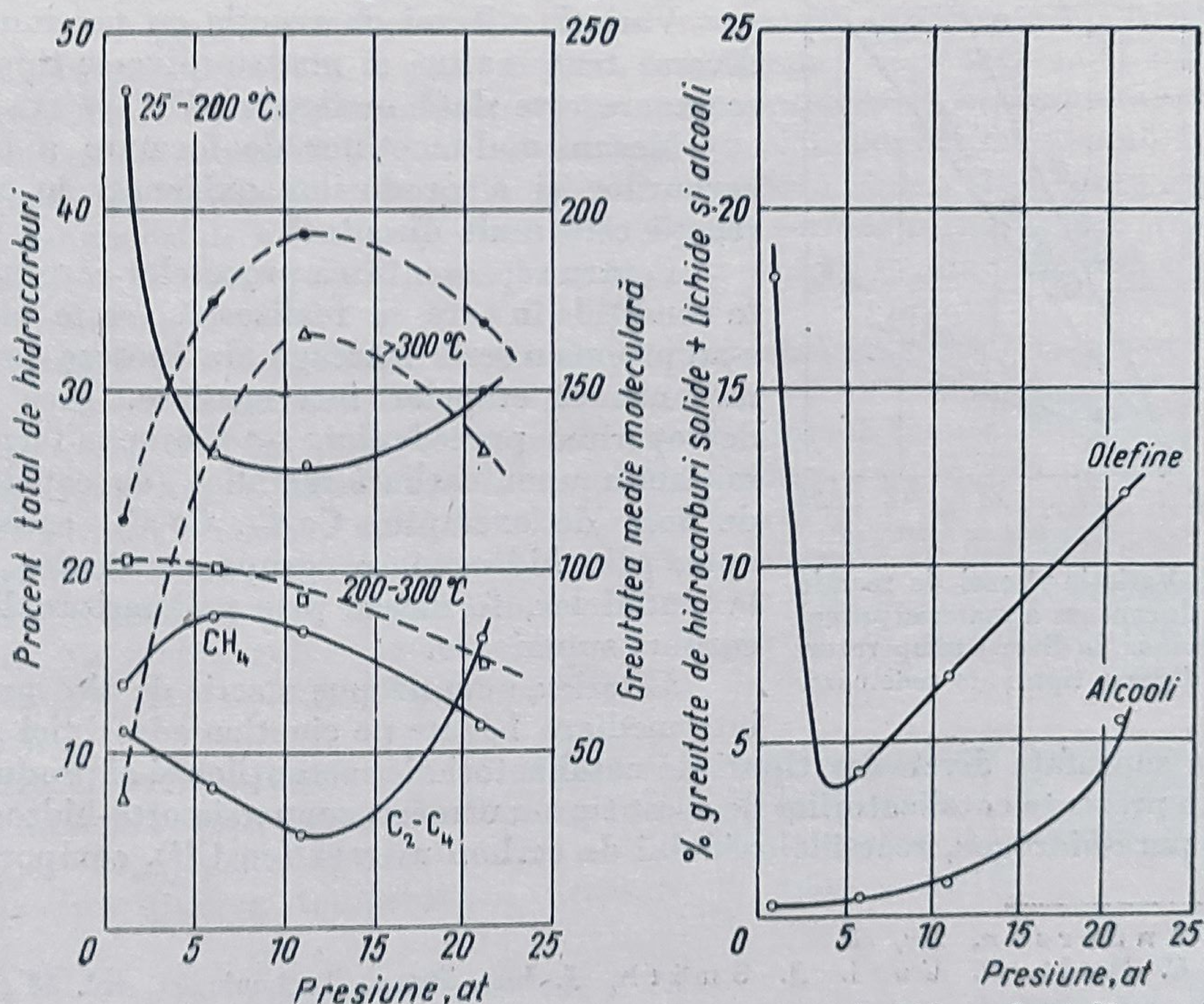


Fig. 90. Variaţia distribuţiei procentuale în diferite fracţiuni de hidrocarburi din produşi de reacţie cu presiunea, în cazul unui gaz cu compoziţia $CO + 2H_2$ la 185°C, în prezenţa unui catalizator de cobalt.

Studiul cineticii acestor reacţii în prezenţa catalizatorilor de fier a arătat diferenţe de comportare mari faţă de catalizatorii de cobalt.

În prezenţa catalizatorilor de fier, raportul H_2/CO optim este mai mic (1 parte H_2 la 2 părţi CO) decît în cazul catalizatorilor de cobalt (2 părţi H_2 la 1 parte CO) şi variază, în general, cu conversia.

La temperatură şi conversie constante viteza de reacţie variază aproximativ liniar cu presiunea în sistem.

Diferenţe foarte mari apar însă şi la utilizarea unor catalizatori de fier preparaţi în condiţii diferite.

S-a propus[1] pentru a reprezenta variaţia conversiei x cu viteza spaţială v_s, în acest caz, ecuaţii empirice de forma :

$$-\log(1-x) = k \cdot \frac{1}{v_s}.$$

Energia de activare aparentă este de ordinul a 20 kcal/mol, ceea ce face puţin probabilă existenţa unui fenomen de difuzie (de la sau către catalizatorul solid) determinant din punct de vedere cinetic. Viteza de reacţie variază cu dimesiunile particulelor de catalizator, ceea ce indică mai cu seamă un efect de suprafaţă al catalizatorilor de fier şi nu un efect datorit numărului şi dimensiunilor golurilor capilare.

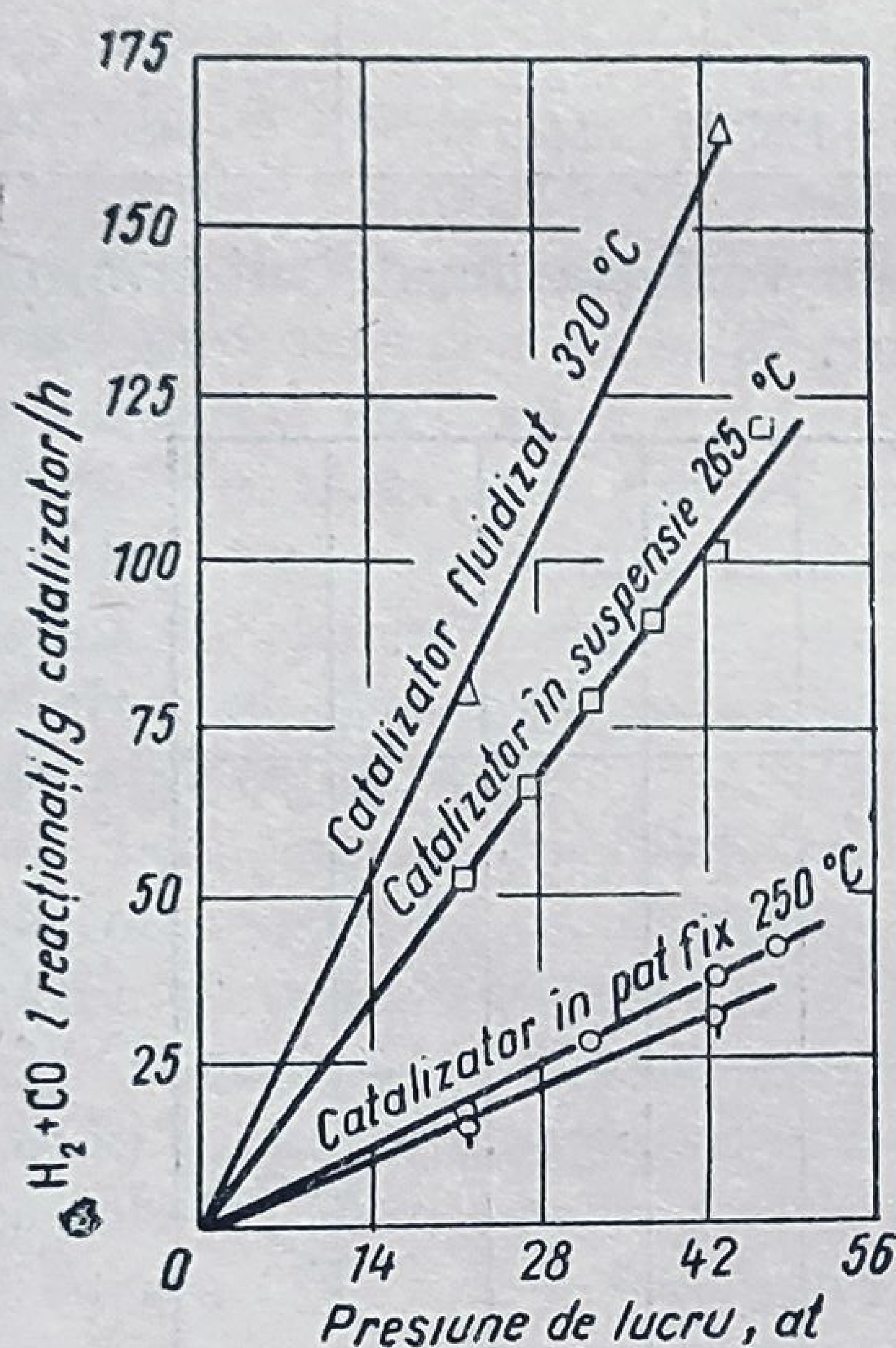


Fig. 91. Variaţia vitezei de reacţie (viteza de consum a materiei prime) cu presiunea, la diverse temperaturi şi în diverse tipuri de reactoare.

Variaţia vitezei de reacţie cu presiunea la diverse temperaturi şi pentru diverse tipuri de reactoare este dată în figura 91[2].

Mecanismul reacţiilor de formare a hidrocarburilor şi a produşilor oxigenaţi în aceste reacţii este mult discutat[3].

Pentru reprezentarea proceselor care au loc în condiţiile în care se realizează aceste sinteze s-au propus o serie întreagă de ipoteze privind mecanismul etapelor intermediare. Încă de la descoperirea procedeului, s-a presupus formarea iniţială a unor carburi metalice (de cobalt sau de fier, de exemplu, Co_3C_2, Co_3C), care dau apoi, prin hidrogenare, grupe metilenice care, la rîndul lor, formează prin polimerizare hidrocarburi superioare.

Ulterior, s-au propus o serie de alte procese intermediare bazate pe cinetica adsorbţiei selective la suprafaţa diverselor tipuri de catalizatori ai reactanţilor şi ai produşilor.

În prezenţa catalizatorilor de acest tip s-a urmărit conversia orto-hidrogenului în para-hidrogen, reacţiile oxidului de carbon marcat (cu C^{14}), comportarea

---

[1] A n d e r s o n, *loc. cit.*

[2] C. H o l l, D. G o r l, J. S m i t h, J. Inst. Petrol, Technologist, vol. 38 (1952), p. 845.

[3] T. E i d u s, Izv. Acad. Nauk SSSR (1942), p. 140; (1946), p. 447; *ibid.* şi colab., (1952), p. 859; R. A n d e r s o n, *Catalizǎ*, vol. 4, Reinhold, New York (1956), p. 257.

carburilor și carbonililor metalici preparați în prealabil, a alcoolilor cu atomi marcați (C^{14}) etc. Caracterizarea structurală a catalizatorilor întrebuințați s-a făcut în ultimul timp cu mijloacele fizice cele mai noi (micrografii cu microscop electronic, determinări de suprafețe specifice prin procedee de adsorbție, structura rețelelor cristaline prin determinarea caracteristicilor magnetice etc.)[1].

Distribuția produșilor obținuți a fost stabilită în unele studii cu ajutorul spectrografului de masă sau cu ajutorul altor caracteristici spectrale.

Deși s-a obținut în felul acesta un număr apreciabil de rezultate interesante, nu se pot trage încă concluzii generale suficient de sigure, iar discutarea numeroaselor rezultate parțiale iese din cadrul acestui curs.

4) *Condiții de lucru aplicate industrial la fabricarea benzinei sintetice din oxid de carbon și hidrogen*[2]. În general, se lucrează la temperaturi între 180 și 200°C în cazul cînd se folosesc catalizatori de cobalt și între 250 și 280°C în cazul cînd se folosesc catalizatori de fier. Conținutul în sulf al gazelor supuse catalizei nu trebuie să depășească 2 mg/m³ gaz.

Conținutul în olefine al hidrocarburilor produse crește cu cît scade raportul H_2/CO.

Au fost încercați numeroși catalizatori, care se clasifică, în ordinea activității, astfel: Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Cr, Pt, Fe, Mo, Pd, Ag.

Eficacitatea și „viața" catalizatorului depind în mare măsură de modul de preparare și de condițiile în care se lucrează. Catalizatorii cei mai întrebuințați sînt constituiți din amestecuri de metale și de oxizi metalici pe suporturi inerte. Astfel, unul dintre catalizatorii cei mai cunoscuți (catalizatori „standard") conține 100 părți cobalt, 5 părți thoriu, 8 părți oxid de magneziu și 200 părți kiselgur. Acest catalizator se prepară prin precipitarea la fierbere cu carbonat de sodiu a carbonaților respectivi din azotații elementelor menționate; acești carbonați se filtrează, se spală și se comprimă sub forma unor cilindri avînd lungimea de circa 1—3 mm. Sub această formă, catalizatorul este redus cu hidrogen la 400—450°C, astfel încît circa jumătate din cobaltul conținut să fie redus la metal.

Catalizatorii de cobalt, de thoriu și de nichel sînt mult mai sensibili la otrăvire decît catalizatorii de fier.

Teoretic, pentru un metru cub de gaz de sinteză (conținînd 33,3% CO și 66,7% H_2) ar trebui să se obțină 205 g hidrocarburi. În practică, se lucrează cu gaz de sinteză conținînd circa 15—20% gaze inerte (N_2), iar conversia de fiecare trecere fiind de circa 40% din cea teoretică, se lucrează cu mai multe reactoare în serie. Astfel, se pot obține randamente între 110 și 160 g condensat lichid pentru un metru cub gaz de sinteză (raportat la gazul cu compoziția CO : 33,3%, H_2 : 6,7%). Viteza spațială este de 60—100 vol. gaz/vol. catalizator/oră.

Reactoarele utilizate în această sinteză trebuie să permită eliminarea rapidă a căldurii de reacție (pentru un metru cub de gaze de sinteză și la o conversie de 90% se degajează 353 kcal pe un metru cub de spațiu de cataliză), pentru a asigura menținerea temperaturii necesare în zona îngustă.

---

[1] L. Hofer, *Cataliză*, vol. 4, *loc. cit.*, p. 373.
[2] F. Martin, E. Weingartner, *Tehnologia Chimică Organică*, vol. II, Edit. tehnică, București (1958), p. 411.

În acest scop se utilizează reactoare multitubulare care conțin circa 2 200 tuburi avînd o lungime de 450 mm și diametru interior de 24 mm, și care cuprind circa 10 m^3 vol. catalizator. Căldura de reacție servește la producerea unei importante cantități de abur; se pot astfel recupera circa 80—90% din această căldură sub formă de abur la 10 at.

Compoziția procentuală a produșilor obținuți în procedeele industriale, cînd se lucrează la presiune normală și la presiuni medii de circa 10 at, este dată în tabela 34.

Tabela 34

Compoziția procentuală a produșilor obținuți în unele procedee industriale de fabricație a benzinelor sintetice din oxid de carbon și hidrogen

Produs	Presiune normală		Presiuni medii circa 10 at	
	% greutate din total	% olefine din fracțiune	% greutate din total	% olefine din fracțiune
Hidrocarburi C_3—C_4	14	43	10	40
Fracțiune cu punct de fierbere 70—165°C	47	37	26	24
Fracțiune cu punct de fierbere 165—230°C	17	37	24	9
Fracțiune cu punct de fierbere 230—320°C	11	8	13	—
Parafină moale cu punct de fierbere 320—400°C	8	—	17	—
Parafină tare cu punct de fierbere peste 460°C	3	—	10	—

Se obține totdeauna și metan cu un randament de circa 10—14%. Prelucrarea produșilor obținuți este cu totul analogă prelucrării fracțiunilor de țiței; trebuie menționat faptul că nu se obține o fracțiune corespunzătoare uleiurilor lubrifiante, intermediară între motorine și parafinele solide, care se obțin în procent apreciabil.

Benzinele obținute au cifra octanică mică (circa 40), fiind constituite în cea mai mare parte din hidrocarburi parafinice normale. Parafinele au puncte de topire în jurul a 90°C.

În scopul obținerii benzinelor cu cifră octanică mare s-a încercat folosirea unor catalizatori care să favorizeze și reacțiile de formare a izoparafinelor. S-a constatat astfel că în cazul cînd catalizatorii de fier se prepară prin topire și prin reducere ulterioară cu hidrogen, la 800°C, se obțin benzine cu cifră octanică 80—85, conținînd multe izoparafine. În același timp se formează un procent apreciabil (circa 10—20%) de compuși oxigenați. Acest procedeu este cunoscut sub numele de „izosinteză“

Modificări relativ mici în condițiile de lucru provoacă variații mari în compoziția produșilor obținuți. Astfel, întrebuințarea unor amestecuri de gaze în care raportul H_2/CO este în jurul a 0,8—1, ridicarea presiunii la 18—20 at și adăugarea unor mici cantități de carbonat de potasiu, determină formarea unui produs care conține 25—40% olefine și 35—40% alcool, restul fiind hidrocarburi saturate parafinice. Lucrînd la 200 at, se obțin 80% alcooli. În prezența catalizatorilor de ruteniu se obțin de exemplu parafine cu punct de topire ridicat și cu greutate moleculară de 23 000 (corespunzînd unei molecule cu 1 650 atomi de carbon).

Considerații economice au impus însă, în ultimul timp, studiul unor procedee mai raționale pentru obținerea atît a gazului de sinteză cît și a produșilor săi de hidrogenare.

S-a ajuns astfel la concluzia că fabricarea gazului de sinteză din metan este mai economică prin procedeul de ardere incompletă cu oxigen pur la 15—17 at, decît procedeul de descompunere cu vapori de apă, care necesită investiții și consumuri mari de metan.

Pe de altă parte, reacția de hidrogenare a oxidului de carbon poate fi mai ușor controlată aplicînd tehnica catalizatorilor fluidizați, care constituie ei înșiși medii pentru transmiterea căldurii și permit astfel menținerea exactă a temperaturii de lucru. S-a studiat procedeul numit „Hydrocol". Lucrînd cu catalizatori de fier, la 315°C și 16 at, se obțin conversii de peste 90% cu un randament în benzină de circa 80% față de produșii condensați. Randamentul pe unitatea de timp și spațiu de cataliză este de asemenea mult mai mare decît în procedeul cu catalizator fix. Se obțin și compuși oxigenați; benzinele au cifre octanice în jurul a 80.

Rentabilitatea procedeului este mult mărită prin prelucrarea în produși chimici a olefinelor și pentru valorificarea compușilor oxigenați. Astfel, olefinele inferioare ($C_3 — C_4$) sînt transformate în alcoolii și cetonele respective, iar cele superioare ($C_{10} — C_{18}$) sînt transformate, prin condensare cu oxid de carbon (reacția „oxo"), în alcooli superiori, care sînt folosiți la fabricarea detergenților. Diferite condiții de lucru sînt indicate în tabela 35.

Rezultatele obținute prin acest procedeu deschid perspective economice și pentru prelucrarea pe aceeași cale a gazului de sinteză provenit din gazificarea totală și continuă a cărbunilor.

În ultimii ani s-au propus numeroase perfecționări ale acestor procedee, privind în special tipul reactoarelor (cu catalizator în stare fluidă sau în suspensie).

În aceste procedee noi se tinde, în general, la asigurarea posibilității de control al procesului pe un interval larg de condiții de lucru și deci a posibilității de operare a unei aceleiași instalații în scopul obținerii unor distribuții diferite de produși [1].

[1] F. Asinger, *Chimia și tehnologia hidrocarburilor parafinice*, loc. cit. p. 64.

Modificări relativ mici în condițiile de lucru provoacă variații mari în compoziția produșilor obținuți. Astfel, întrebuințarea unor amestecuri de gaze în care raportul H_2/CO este în jurul a 0,8—1, ridicarea presiunii la 18—20 at și adăugarea unor mici cantități de carbonat de potasiu, determină formarea unui produs care conține 25—40% olefine și 35—40% alcool, restul fiind hidrocarburi saturate parafinice. Lucrînd la 200 at, se obțin 80% alcooli. În prezența catalizatorilor de ruteniu se obțin de exemplu parafine cu punct de topire ridicat și cu greutate moleculară de 23 000 (corespunzînd unei molecule cu 1 650 atomi de carbon).

Considerații economice au impus însă, în ultimul timp, studiul unor procedee mai raționale pentru obținerea atît a gazului de sinteză cît și a produșilor săi de hidrogenare.

S-a ajuns astfel la concluzia că fabricarea gazului de sinteză din metan este mai economică prin procedeul de ardere incompletă cu oxigen pur la 15—17 at, decît procedeul de descompunere cu vapori de apă, care necesită investiții și consumuri mari de metan.

Pe de altă parte, reacția de hidrogenare a oxidului de carbon poate fi mai ușor controlată aplicînd tehnica catalizatorilor fluidizați, care constituie ei înșiși medii pentru transmiterea căldurii și permit astfel menținerea exactă a temperaturii de lucru. S-a studiat procedeul numit „Hydrocol". Lucrînd cu catalizatori de fier, la 315°C și 16 at, se obțin conversii de peste 90% cu un randament în benzină de circa 80% față de produșii condensați. Randamentul pe unitatea de timp și spațiu de cataliză este de asemenea mult mai mare decît în procedeul cu catalizator fix. Se obțin și compuși oxigenați; benzinele au cifre octanice în jurul a 80.

Rentabilitatea procedeului este mult mărită prin prelucrarea în produși chimici a olefinelor și pentru valorificarea compușilor oxigenați. Astfel, olefinele inferioare (C_3 — C_4) sînt transformate în alcoolii și cetonele respective, iar cele superioare (C_{10} — C_{18}) sînt transformate, prin condensare cu oxid de carbon (reacția „oxo"), în alcooli superiori, care sînt folosiți la fabricarea detergenților. Diferite condiții de lucru sînt indicate în tabela 35.

Rezultatele obținute prin acest procedeu deschid perspective economice și pentru prelucrarea pe aceeași cale a gazului de sinteză provenit din gazificarea totală și continuă a cărbunilor.

În ultimii ani s-au propus numeroase perfecționări ale acestor procedee, privind în special tipul reactoarelor (cu catalizator în stare fluidă sau în suspensie).

În aceste procedee noi se tinde, în general, la asigurarea posibilității de control al procesului pe un interval larg de condiții de lucru și deci a posibilității de operare a unei aceleiași instalații în scopul obținerii unor distribuții diferite de produși [1].

---

[1] F. Asinger, *Chimia și tehnologia hidrocarburilor parafinice*, loc. cit. p. 64.

Tabela 35

Condiții de lucru aplicate la fabricarea diferiților produși prin hidrogenarea oxidului de carbon

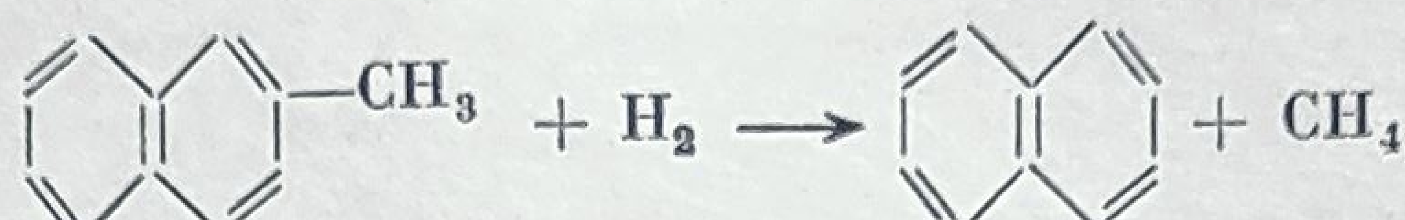
Produși		H_2/CO	Temperatură °C	Presiune at	Catalizatori	Observații
Metanol		2/1	3—400	150—300	60% ZnO + +30% Cr_2O_3 + + 10% grafit	
Alcooli superiori		0,9/1	450	300	ZnO + CrO_3 + 11% H_2O	Se obține un condensat conținînd circa 50% metanol, 22% apă, 11% alcool izobutilic, 2% alcool C_5 etc.
Amestecuri de hidrocarburi parafinice, olefinice și alcooli	Fischer-Tropsch	0,5/1—3/1	180—200	1—10	Metale din grupa VIII, în special Co, Fe, Ni	14% metan, restul hidrocarburi lichide, conținînd 60—70% benzină cu C.O.40
	Fischer-Tropsch modificat	0,8/1	190—200	18—25	Fe_3O_4 + 2,5% Al_2O_3 + K_2O	Produsul lichid: 85—50% alcool, 25—40% olefine, 20—35% parafine
	Izosinteză	2/1	420—450	100	Fe topit și redus la 800°C	Benzine cu C.O. 80
	Hydrocol	2/1	315	16	Fe fluidizat	80% benzină cu C.O. 80, 20% compuși oxigenați

c. Aplicații recente ale procedeului de hidrogenare distructivă în scopul fabricării de hidrocarburi pure

Creșterea excepțională din ultimii ani a necesităților de naftalină a depășit posibilitățile de procurare a acestei hidrocarburi din gudroanele de la distilarea cărbunilor, cu atît mai mult cu cît unele schimbări în tehnologia producției de oțel lasă să se prevadă o diminuare a producției cocseriilor.

O primă soluție aplicată mai de mult a fost extinderea procedeelor de „aromatizare" și de cracare pirolitică a fracțiunilor de țiței. S-a obținut astfel prin piroliza unei fracțiuni de lampant în fază de vapori la 650—700°C, în prezența unor catalizatori de cupru, a unei fracțiuni conținînd circa 3% naftalină.

Recent, s-au aplicat procedee de hidro-dealchilare a fracţiunilor cu puncte de fierbere 260—280°C, conţinînd procente apreciabile de hidrocarburi aromatice (în special metil-naftaline) după schema de reacţie :



Aceste fracţiuni se obţin prin extracţia cu SO_2 a fracţiunilor corespunzătoare lampantului provenind de la distilarea primară a ţiţeiurilor aromatice sau de la aplicarea procedeelor de aromatizare şi piroliză menţionate mai înainte.

Hidro-dealchilarea se realizează la temperaturi între 520—575°C, presiuni parţiale ale hidrogenului în jurul a 20—60 at, în prezenţa unor catalizatori de oxizi de crom, nichel, molibden, cobalt sau fier activaţi cu alcalii.

Se poate lucra într-una sau în două trepte de hidrogenare. După unele date[1] din literatură, prin hidro-dealchilarea unui extract cu SO_2 conţinînd circa 85% aromatice provenind dintr-o fracţiune de lampant s-a obţinut un produs final cu circa 19% naftalină şi circa 54% benzină, cu cifră octanică de circa 88, consumîndu-se circa 2,5% în greutate hidrogen.

În ultimul timp se preconizează aplicarea unor procedee de hidro-dealchilare analoge şi pentru fabricarea benzenului din toluen [2].

---

[1] J. Major, *L'Industrie Chimique et le Phosphate* (1960), pp. 519, 307; A. Roebuck, B. Evernig, Ind. Eng. Chem., vol. 50, nr. 8 (1958), p. 1135; Chemical Eng. (1960), p. 61.

[2] Petroleum, nr. 2 (1961), p. 52.
Chem. Eng. Progress, 1962, p. 37,47

CAPITOLUL VI

HALOGENAREA[1]

a. Considerații generale. Principalele tipuri de reacții de halogenare

În cadrul proceselor de halogenare se cuprind numeroase reacții, foarte diverse, prin care se introduc atomi de halogeni în molecula compușilor organici.

Clasificarea acestor reacții se poate face din mai multe puncte de vedere; astfel, ele pot fi clasificate după natura agentului de halogenare utilizat sau a compusului organic supus halogenării, după mecanismul reacției sau după metoda de lucru folosită (halogenare în fază gazoasă sau în fază lichidă, la temperatură joasă sau înaltă, cu sau fără catalizatori).

În general, introducerea halogenilor în molecula compușilor organici se poate face fie prin halogenare directă cu clor, cu brom, cu iod și, în rare cazuri, cu fluor, fie cu ajutorul unor compuși halogenați, ca : hidracizi (HF, HCl, HBr, HI), acizii sau sărurile acizilor oxigenați de tipul acizilor hipocloros (HOCl) sau cloric ($HClO_3$), unele cloruri acide, ca fosgenul ($COCl_2$) sau clorura de sulfuril (SO_2Cl_2).

Se mai întrebuințează halogenuri de fosfor, ca de exemplu PCl_5 sau PBr_3 și, de asemenea, unii derivați organici, de exemplu clor-aminele, R-NHCl.

Într-un număr mare de cazuri, halogenarea este accelerată de radiații luminoase (lungimi de undă între 3 000 și 5 000 Å), iar în alte cazuri este accelerată termic, cu sau fără catalizatori. Catalizatorii cei mai des întrebuințați sînt compușii metalelor, care pot avea două stări de valență și pot ceda atomi de halogeni prin trecerea de la o stare de valență la alta (de exemplu : PCl_5, PCl_3, $FeCl_3$).

De asemenea, se utilizează clorura de antimoniu sau de mangan, cum și iodul, bromul sau fosforul, care dau combinații labile analoge.

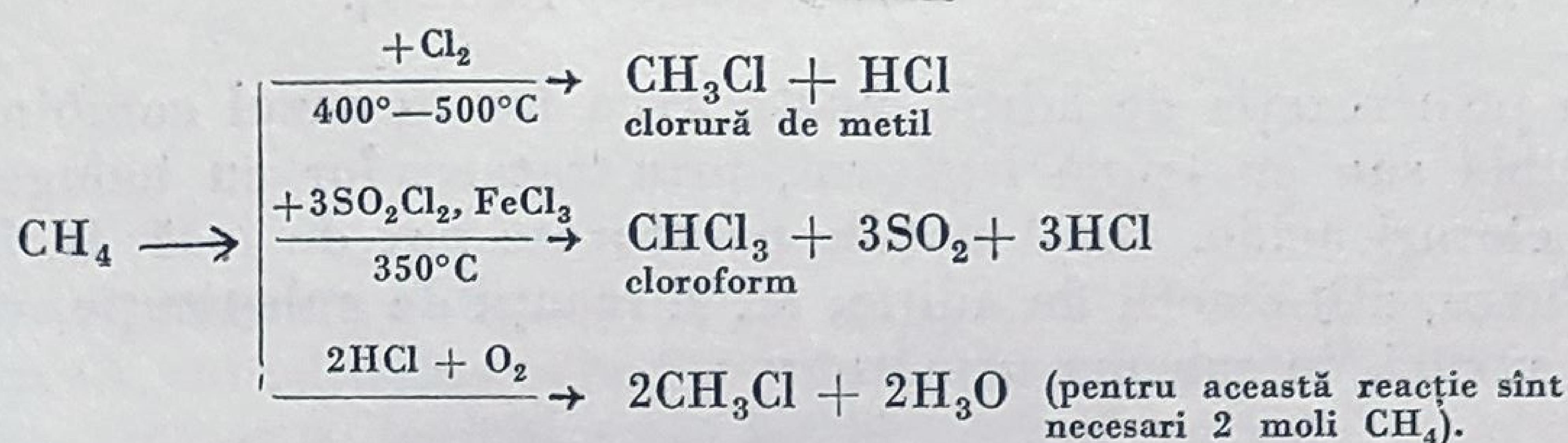
Reacțiile de halogenare se împart în două mari grupe : halogenări prin reacții de substituție și halogenări prin reacții de adiție. În cazul fluorului, care reacționează prea violent și are tendința să dea produși de descompunere

---

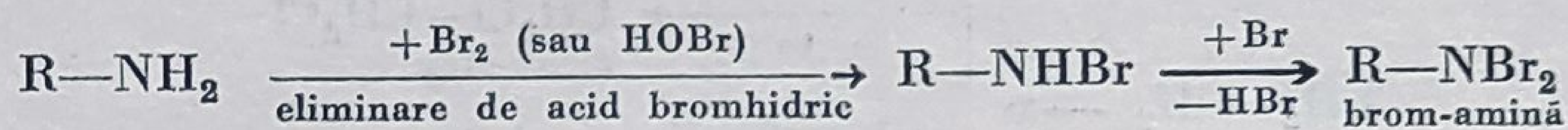
[1] F. Asinger, *Chimia și Tehnologia Parafinelor și Olefinelor*, vol. I și II, *loc. cit.*; P. Groggins, *Procese Unitare în Sinteza organică*, *loc. cit.*
D. Dela More, H. Ridd, *Substituție Aromatică, Nitrare și Halogenare* Butterworths, Londra (1959).

completă, halogenarea directă se aplică rar și numai în condiții speciale [1]; în cazul clorului și al bromului, halogenarea directă se aplică în mod curent. Derivații iodurați se obțin, de multe ori, prin halogenare indirectă, datorită reactivității reduse a iodului. Derivații clorurați sînt cu mult mai importanți; de aceea vor fi tratați mai pe larg.

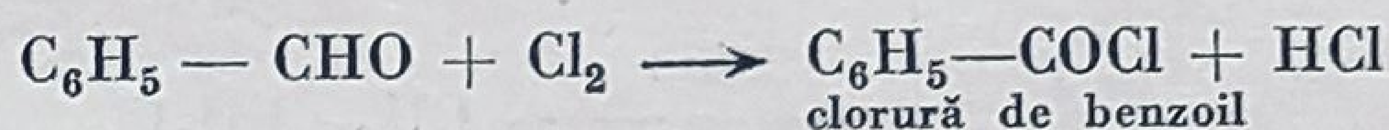
Unul sau mai mulți atomi de hidrogen sau grupe funcționale, ca — OH, — SO_3H sau atomii de oxigen din grupele $C = O$, se pot substitui direct cu halogeni sau cu agenți de halogenare. Astfel, în schema următoare se arată cum se pot substitui cu clor unul sau mai mulți atomi de hidrogen ai metanului, fie prin halogenare directă cu clor și prin eliminare de acid clorhidric, fie prin halogenare cu compuși care dau naștere la clor în cursul reacției, cum sînt, de exemplu, clorura de sulfuril sau acidul clorhidric în mediu oxidant.



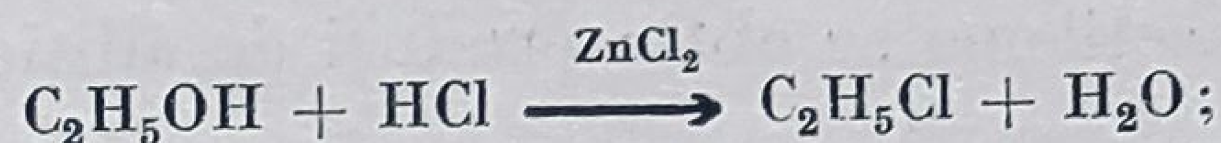
Substituția atomilor de hidrogen poate avea loc și în unele grupe funcționale:



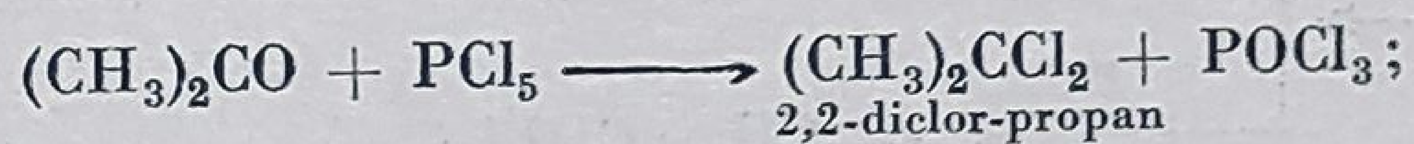
sau



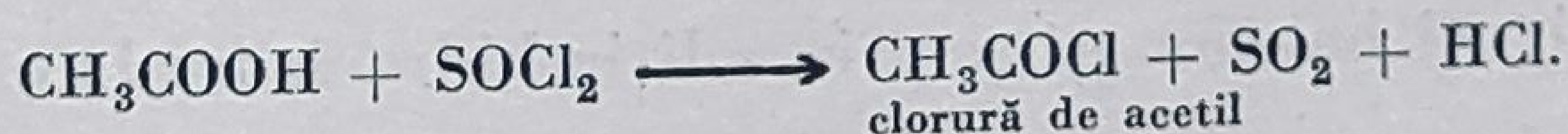
Unele grupe funcționale pot fi înlocuite în întregime cu halogen; se obțin astfel derivați halogenați din alcooli:



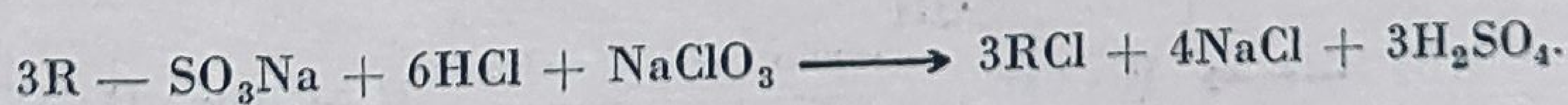
din cetone:



din acizi:

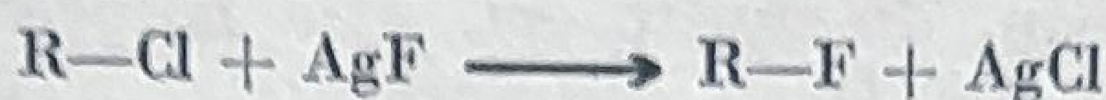


Pot fi înlocuite, de asemenea, unele grupe sulfonice:

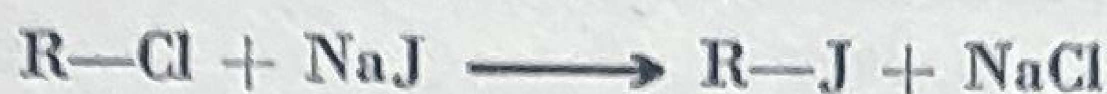


[1] Chiar un amestec de metan solid (punct de topire — 182,6°C) cu fluor lichid (punct de fierbere — 188,3°C) reacționează cu explozie.

Unii derivați fluorurați sau iodurați, inaccesibili prin halogenare directă, se prepară indirect prin substituția clorului din derivații clorurați, după reacțiile:

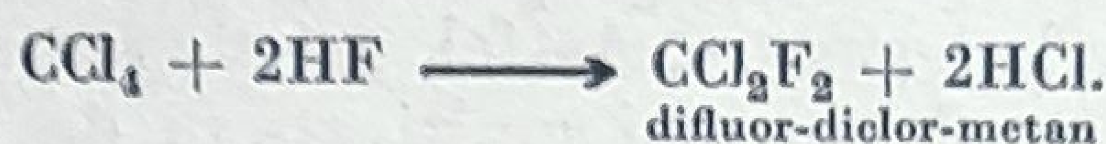


$$R—Cl + AgF \longrightarrow R—F + AgCl$$



$$R—Cl + NaJ \longrightarrow R—J + NaCl$$

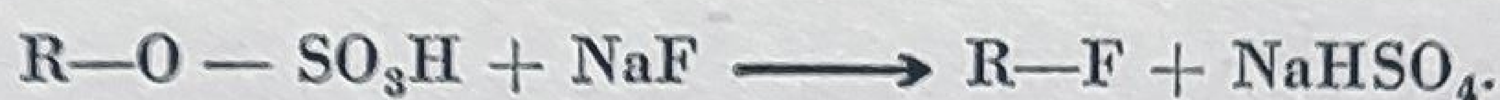
sau prin acțiunea directă a acidului fluorhidric:



$$CCl_4 + 2HF \longrightarrow \underset{\text{difluor-diclor-metan}}{CCl_2F_2} + 2HCl.$$

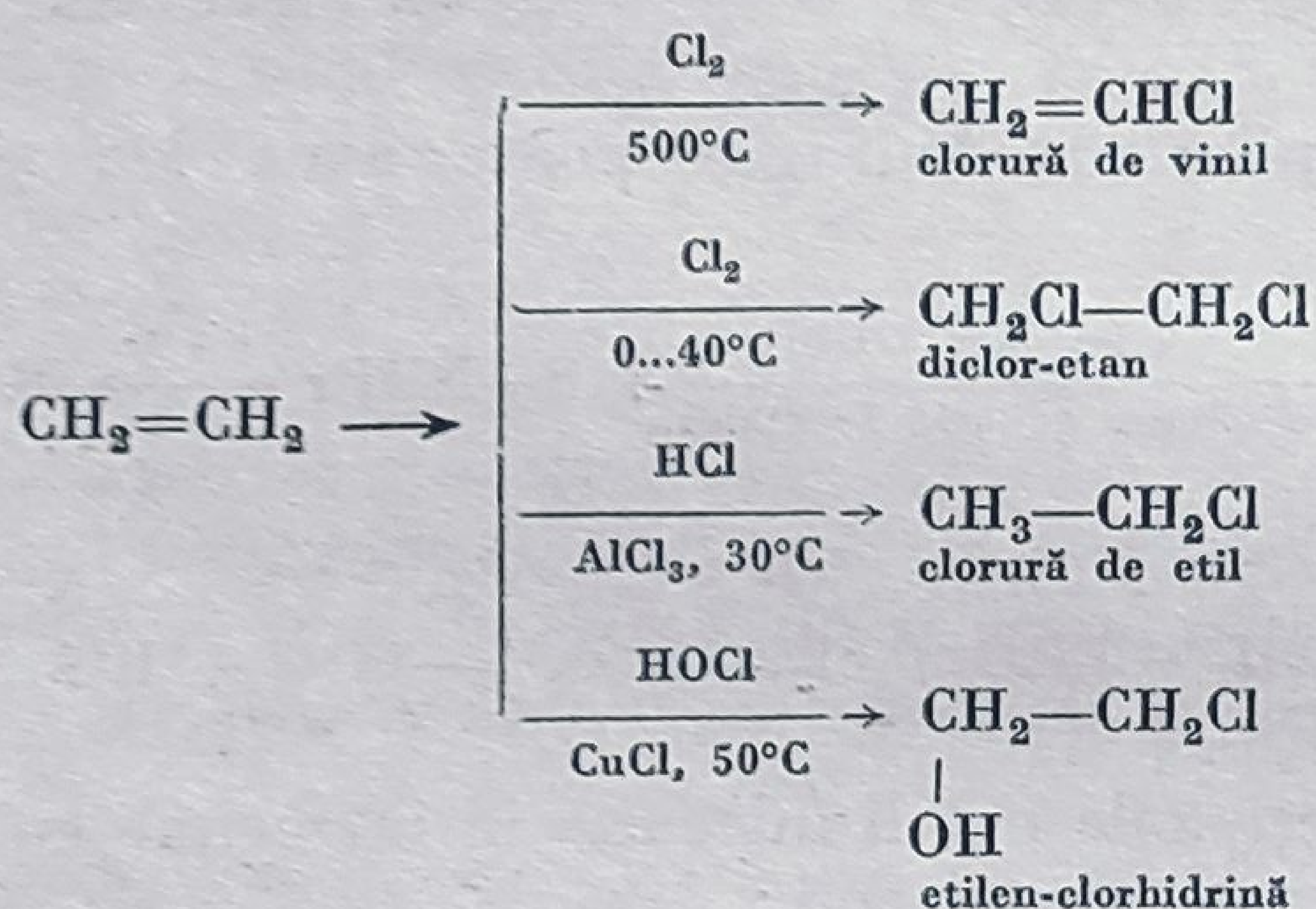
Metoda nu se aplică în cazul derivaților halogenați aromatici.

Se pot obține derivați fluorurați și prin substituția esterilor acidului sulfuric:

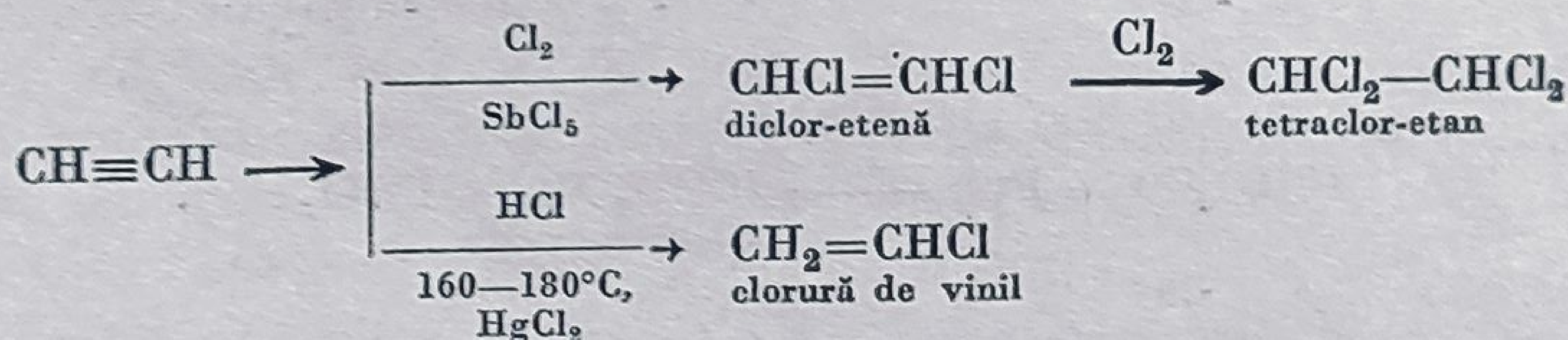


$$R—O — SO_3H + NaF \longrightarrow R—F + NaHSO_4.$$

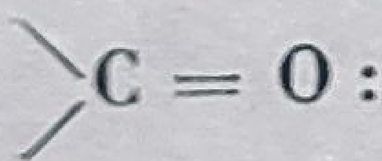
Halogenarea prin reacția de adiție poate avea loc în cazul combinațiilor nesaturate cu dublă sau cu triplă legătură, prin tratarea lor cu halogeni, cu hidracizi sau cu cloruri acide. Combinațiile nesaturate pot da însă, în funcție de condițiile de lucru, atît reacții de adiție, cît și reacții de substituție, cum se observă în cazul etenei, în schema următoare:

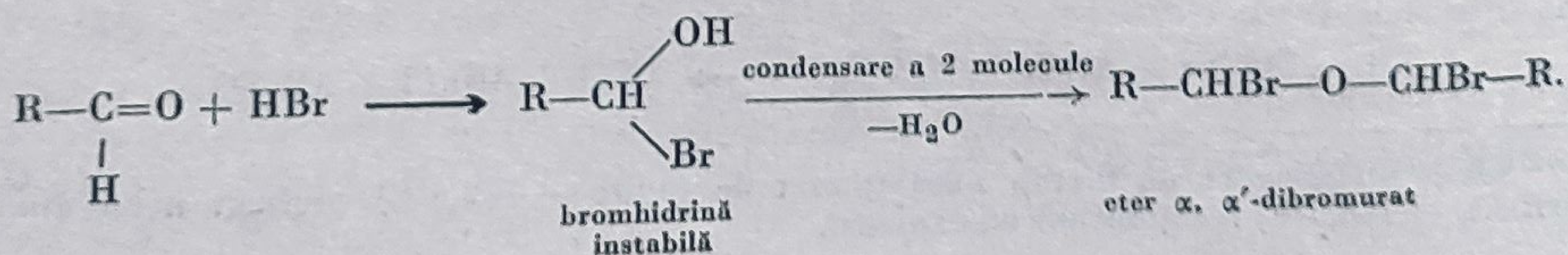


Prin halogenarea acetilenei se obțin produși de adiție:

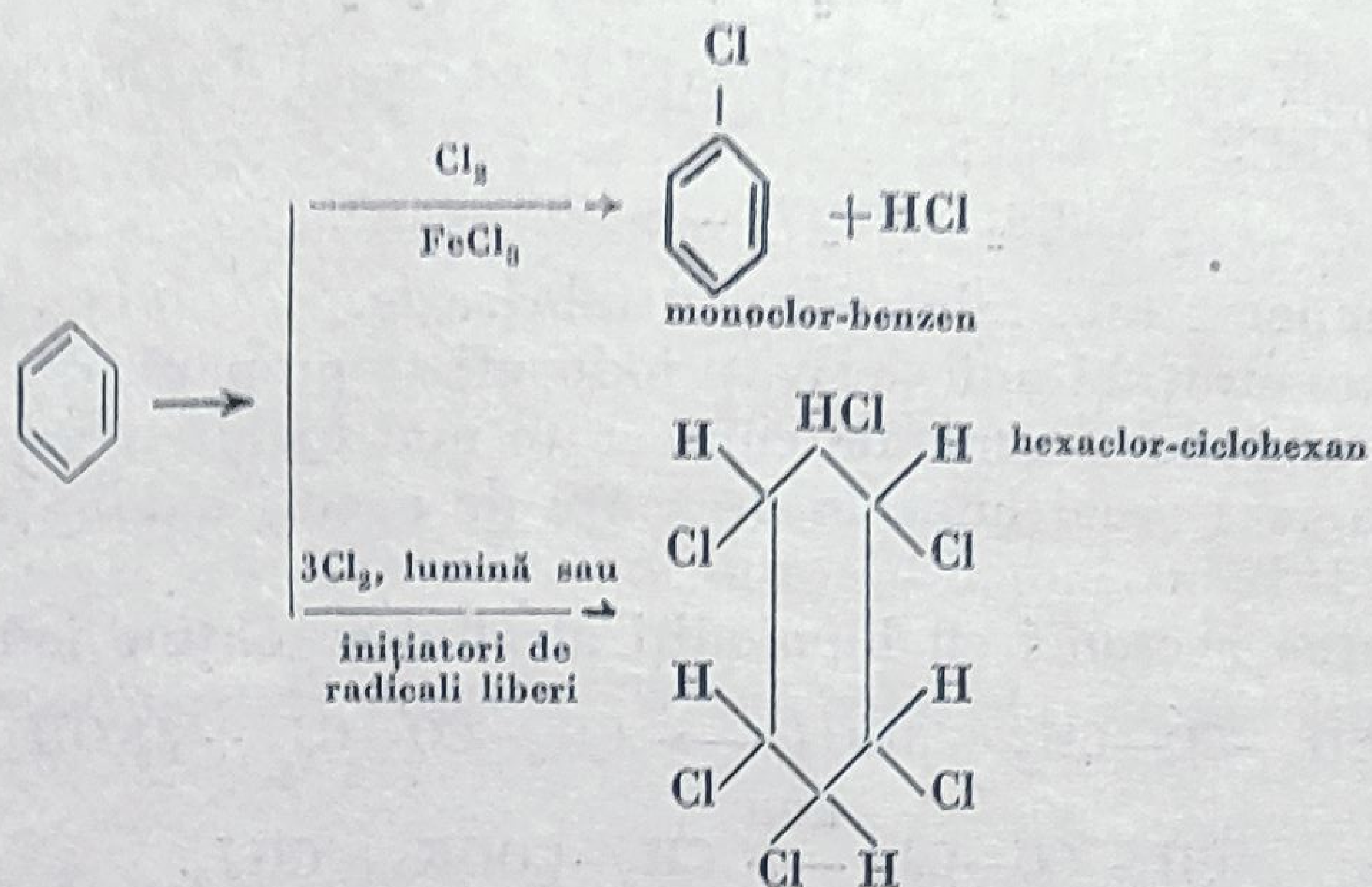


Se obțin derivați halogenați și prin adiția hidracizilor la o dublă legătură

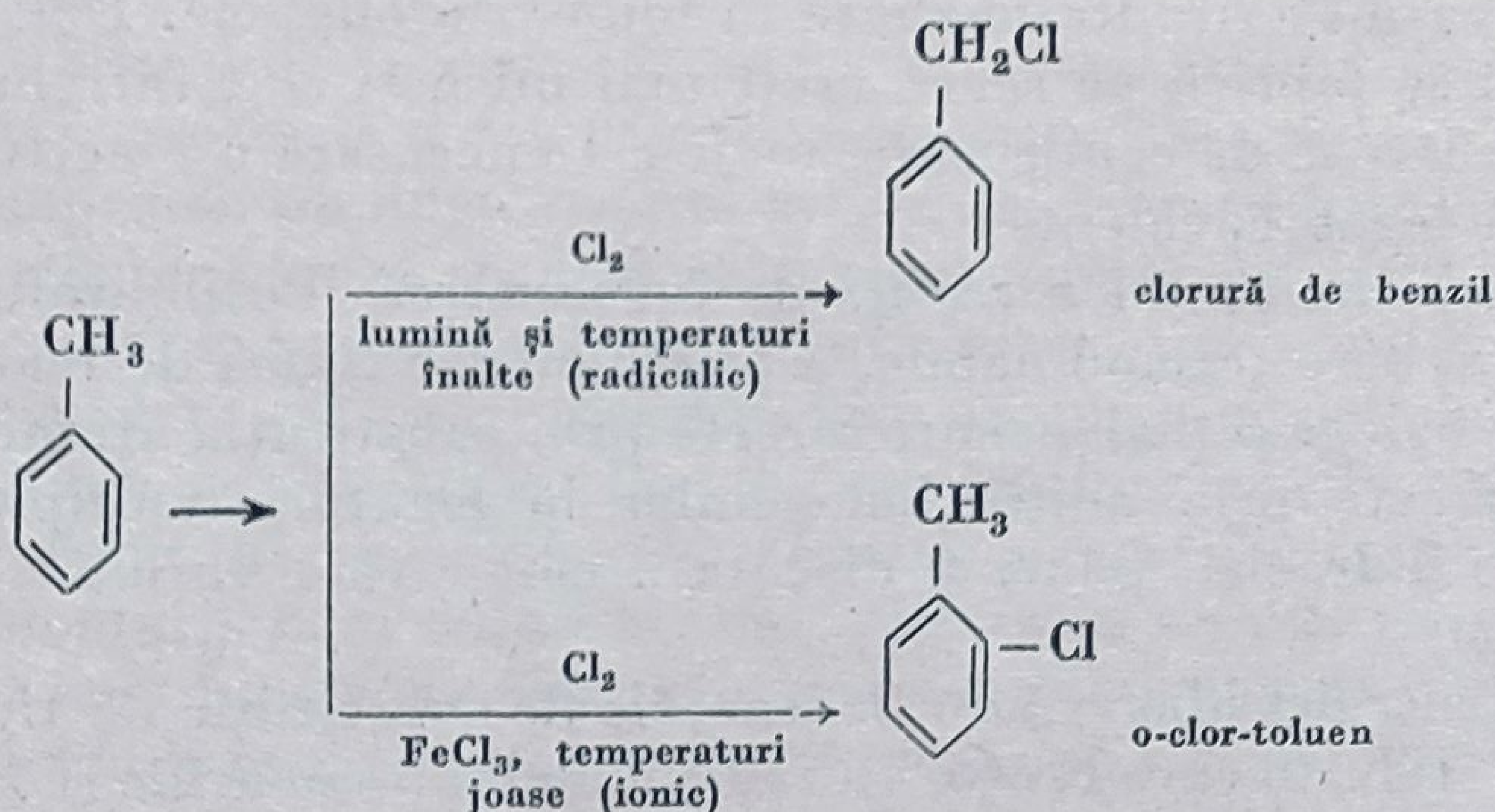




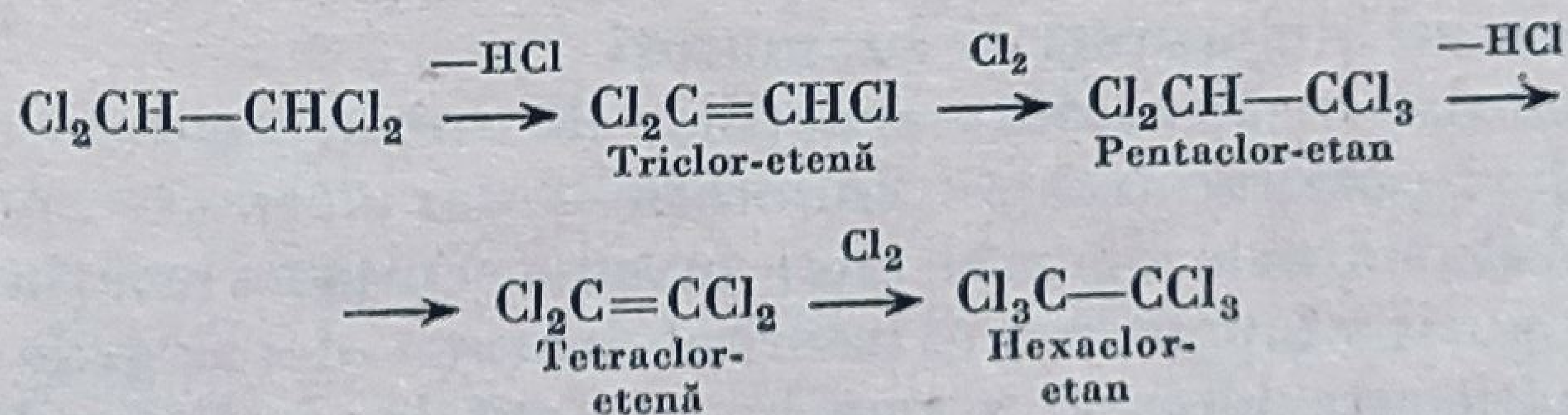
În cazul hidrocarburilor aromatice pot avea loc, de asemenea, atît reacții de substituție, cît și reacții de adiție:



Se știe că în cazul hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală, cînd se lucrează la lumină, substituția are loc în catena laterală, pe cînd la întuneric și în prezență de catalizatori, substituția are loc în nucleul aromatic:



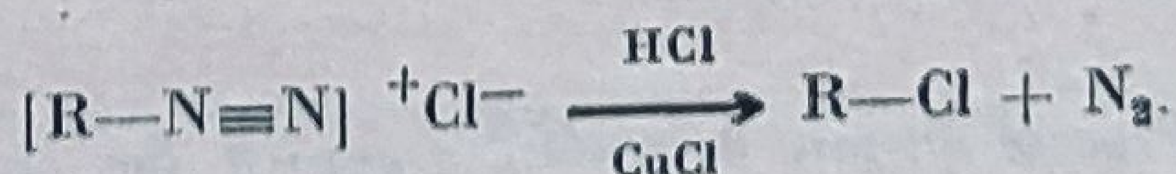
O serie de derivați halogenați se obțin prin reacții de halogenare, urmată (sau nu) de dehalogenare. Astfel se pot obține hexacloretan și o serie de derivați clorurați intermediari, prin dehalogenarea tetraclor-etanului și prin adiție ulterioară de clor, după schema:



$$Cl_2CH{-}CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Triclor-etenă}}{Cl_2C{=}CHCl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Pentaclor-etan}}{Cl_2CH{-}CCl_3} \xrightarrow{-HCl}$$

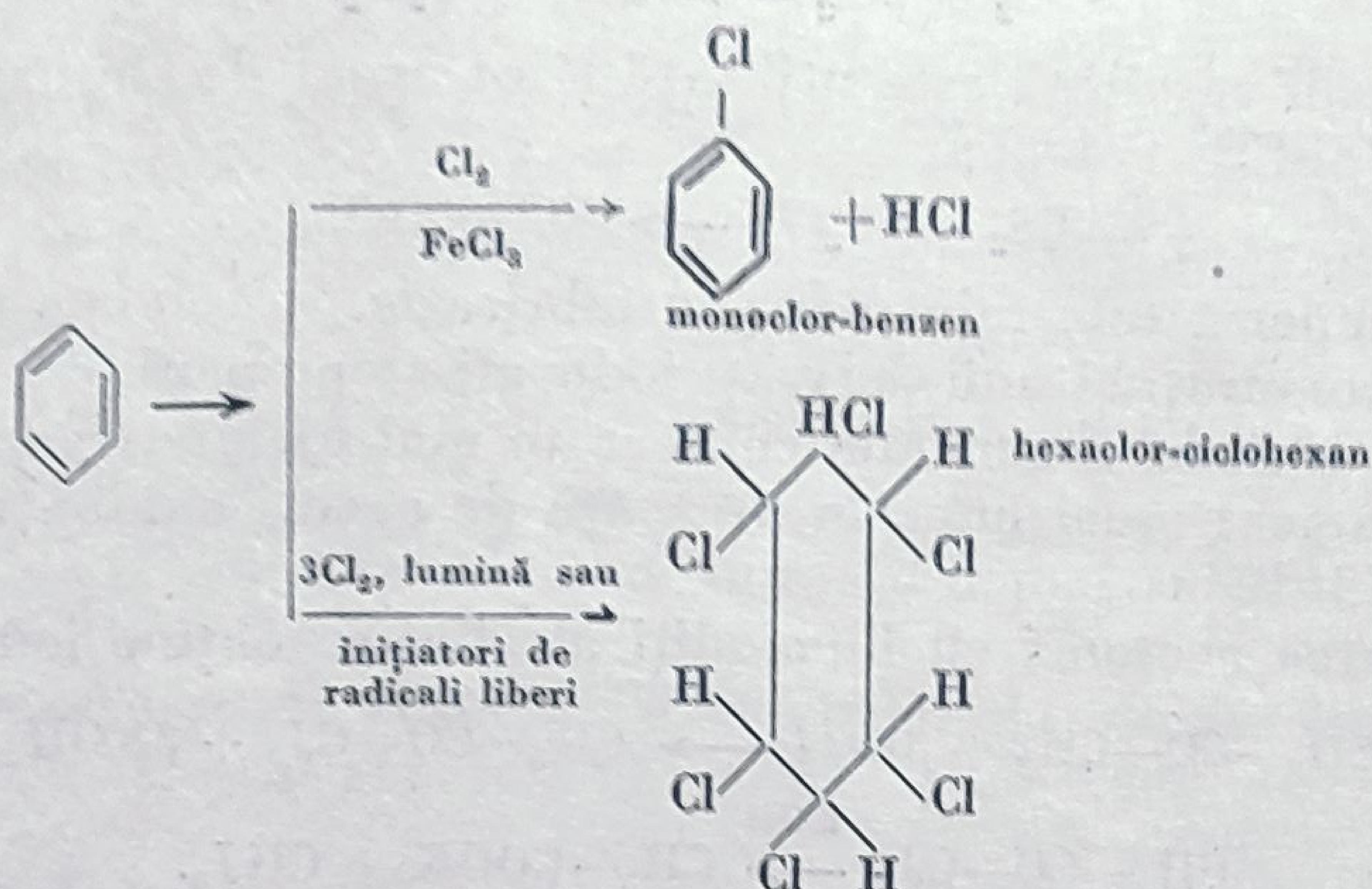
$$\longrightarrow \underset{\text{Tetraclor-etenă}}{Cl_2C{=}CCl_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Hexaclor-etan}}{Cl_3C{-}CCl_3}$$

Derivații halogenați aromatici, inaccesibili pe altă cale, se prepară prin reacția Sandmeyer:

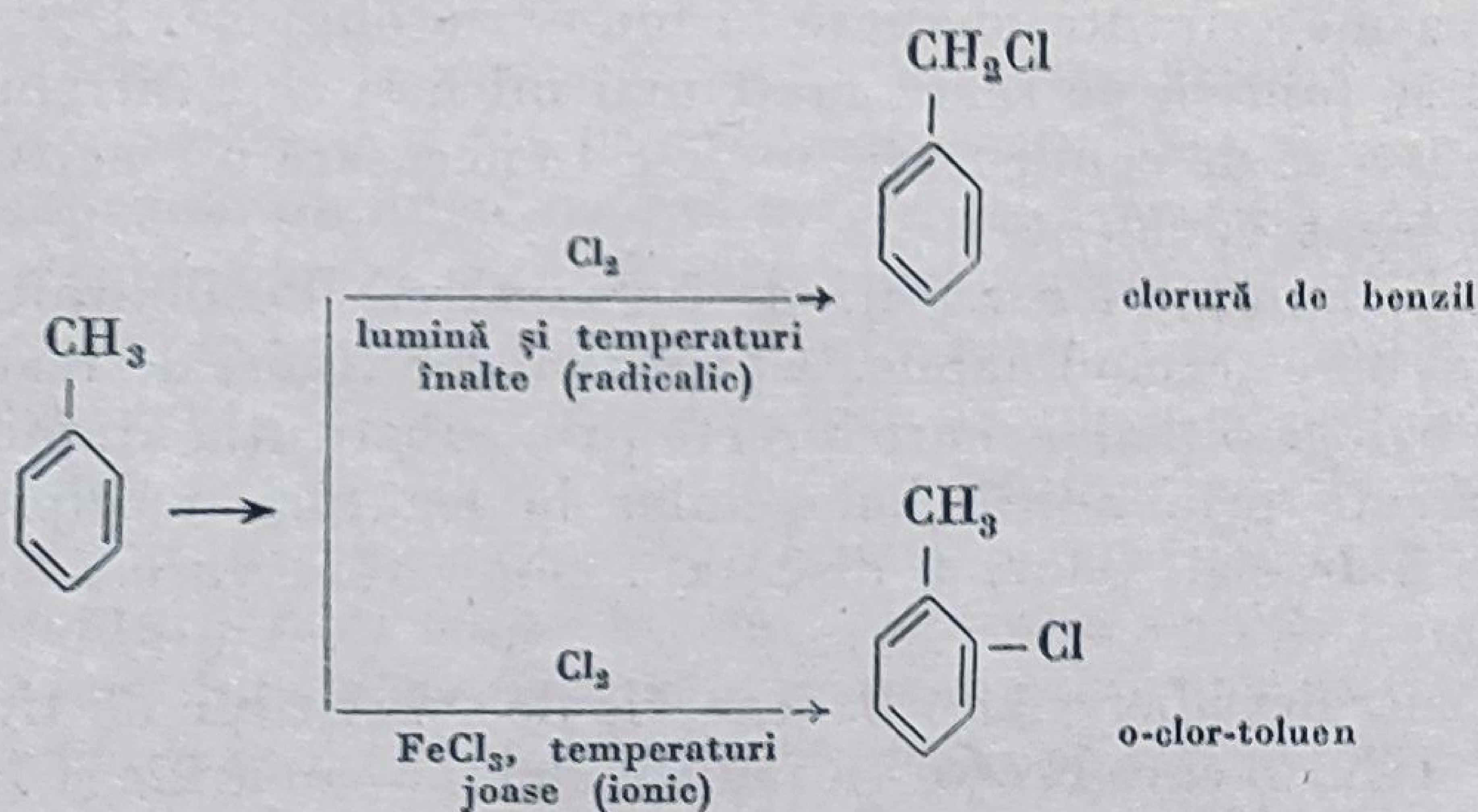


$$[R{-}N{\equiv}N]^+Cl^- \xrightarrow[CuCl]{HCl} R{-}Cl + N_2.$$

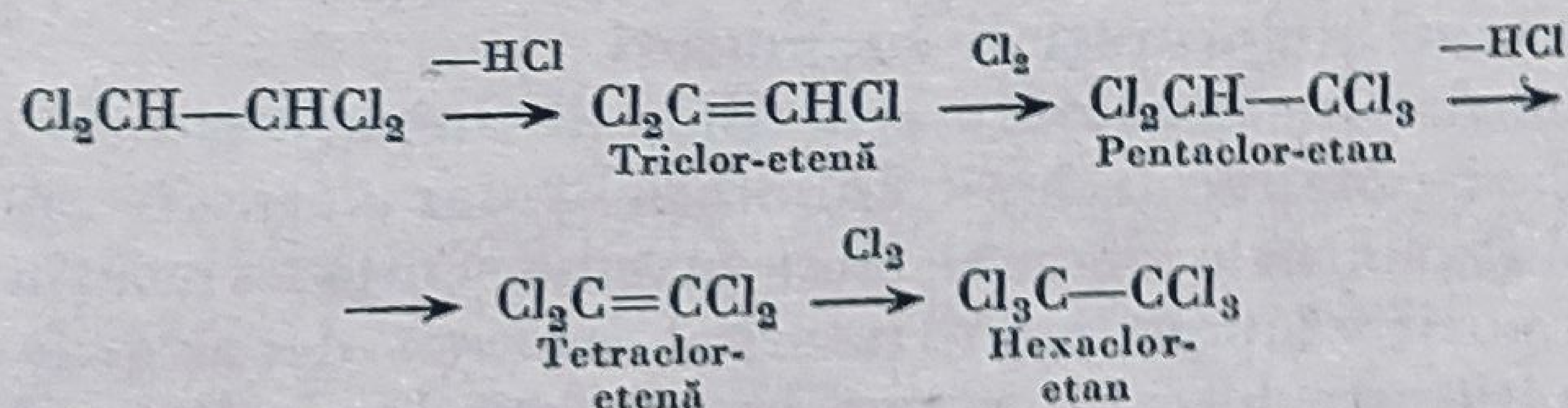
În cazul hidrocarburilor aromatice pot avea loc, de asemenea, atît reacții de substituție, cît și reacții de adiție :



Se știe că în cazul hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală, cînd se lucrează la lumină, substituția are loc în catena laterală, pe cînd la întuneric și în prezență de catalizatori, substituția are loc în nucleul aromatic :



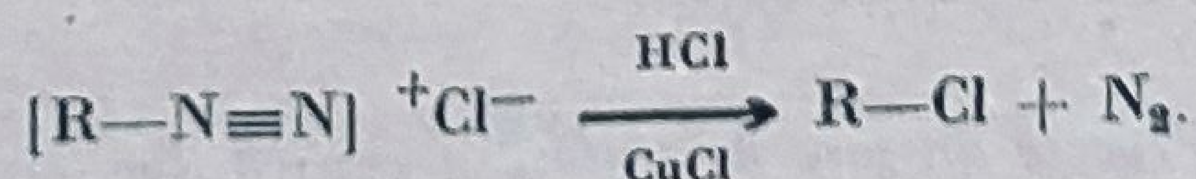
O serie de derivați halogenați se obțin prin reacții de halogenare, urmată (sau nu) de dehalogenare. Astfel se pot obține hexacloretan și o serie de derivați clorurați intermediari, prin dehalogenarea tetraclor-etanului și prin adiție ulterioară de clor, după schema :



$$Cl_2CH\text{—}CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{Triclor-etenă}}{Cl_2C{=}CHCl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Pentaclor-etan}}{Cl_2CH\text{—}CCl_3} \xrightarrow{-HCl}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Tetraclor-etenă}}{Cl_2C{=}CCl_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Hexaclor-etan}}{Cl_3C\text{—}CCl_3}$$

Derivații halogenați aromatici, inaccesibili pe altă cale, se prepară prin reacția Sandmeyer :



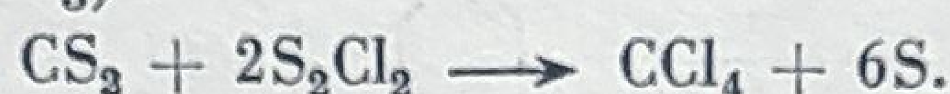
$$[R\text{—}N{\equiv}N]^+Cl^- \xrightarrow[CuCl]{HCl} R\text{—}Cl + N_2.$$

Tetraclorura de carbon se fabrică pe scară industrială după reacția :



$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2.$$

Clorura de sulf rezultată este utilizată și ca agent de clorurare în prezență de catalizatori ($SbCl_5$, $FeCl_3$) :

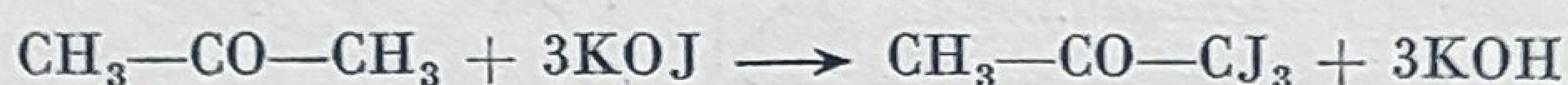


$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 6S.$$

Sulful astfel recuperat este reintrodus în fabricație.

Derivații bromurați și unii derivați iodurați se prepară, de asemenea, prin metode analoge metodelor generale enumerate mai înainte. Substituția iodului se face cu randamente mai bune în prezență de agenți oxidanți sau de monoclorură de iod (JCl).

Prin iodurarea acetonei cu hipoiodiți alcalini se obține iodoformul :



$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + 3KOJ \longrightarrow CH_3{-}CO{-}CJ_3 + 3KOH$$



$$CH_3{-}CO{-}CJ_3 \xrightarrow{KOH} CH_3{-}COOK + CHJ_3.$$

În ultimul timp, au căpătat importanță, datorită stabilității lor, unii derivați fluorurați cu formula generală $C_n F_{2n+2}$ (perfluorparafine), în care toți atomii de hidrogen au fost înlocuiți prin fluor. Se fabrică pe scară industrială un număr foarte mare de derivați clorurați diferiți, întrebuințați ca atare (dizolvanți) sau ca materii intermediare în industria chimică. Derivații bromurați și cei iodurați se fabrică pe scară mult mai mică și sînt întrebuințați în unele reacții de alchilare și de condensare, unde este necesară o reactivitate mai mare a halogenului legat covalent.

1) *Termodinamica unor reacții de halogenare.*[1] Posibilitatea de realizare, din punct de vedere termodinamic, a principalelor tipuri de reacții prin care se pot introduce halogeni (halogenare directă prin substituția atomilor de hidrogen, halogenare directă prin adiția halogenilor la legături multiple și halogenare prin adiție de hidracizi) poate fi discutată comparînd variația energiilor libere de reacție.

Variația energiei libere $\Delta Z°$ în reacțiile de substituție de tipul $R{-}H + X_2 \longrightarrow R{-}X + HX$, în care R este un radical alchilic sau arilic și X fluor, clor sau brom, are valori negative pe un interval larg de temperaturi. Într-adevăr, la aceste tipuri de reacție căldura de reacție $\Delta H°$ are valori negative apreciabile (reacții puternic exoterme), pe cînd variația entropiei de reacție $\Delta S°$ are valori neglijabile.

În consecință, echilibrul reacției este mult deplasat în favoarea formării derivaților fluorurați, clorurați și bromurați.

În cazul iodului însă, căldura reacțiilor de substituție de tipul menționat mai sus are valori pozitive (reacții endoterme), iar variația entropiei $\Delta S°$ are valori comparabile cu cele de mai sus; în consecință, variația energiei libere de reacție este pozitivă pentru un interval tot atît de larg de temperaturi și echilibrul de reacție este deplasat în sens invers față de reacțiile celorlalți halogeni.

Căldura de reacție $\Delta H°$ este foarte mare în cazul reacțiilor de fluorurare prin substituție (circa 103 kcal/mol) și apreciabilă în cazul reacțiilor de clorurare și bromurare (circa 24...30 kcal/mol).

[1] P. Groggins, *Procese unitare de sinteză organică, loc. cit.*

În cazul reacțiilor de acest tip, căldura de reacție crește o dată cu numărul atomilor de carbon din moleculă și cu creșterea posibilităților de substituție a atomilor de hidrogen din diverse poziții.

Variația energiei libere ΔZ° în reacțiile de adiție a halogenilor la duble legături olefinice reprezentate prin ecuații de tipul $C_nH_{2n} + X_2 \longrightarrow C_nH_{2n}X_2$ are, de asemenea, valori negative pe un interval larg de temperaturi, și anume pînă la 1 000°C în cazul clorului, pînă la 700°C în cazul bromului și numai pînă la 50°C în cazul iodului.

În cazul reacțiilor de adiție a clorului și bromului la duble legături olefinice, căldura de reacție ΔH° este de ordinul —30···—40 kcal/mol, iar variația entropiei de ordinul — 0,02 kcal/mol. În cazul reacțiilor de adiție a iodului la dubla legătură olefinică, efectul termic este apreciabil mai scăzut, fiind de ordinul a — 9 pînă la— 10 kcal/mol.

În cazul reacțiilor de adiție a hidracizilor la duble legături olefinice[1] reprezentate prin schema generală :



$$C_nH_{2n} + XH \rightleftharpoons C_nH_{2n+1}X,$$

variația energiei libere are valori negative pînă la circa 250°C în cazul clorului și pînă la circa 200°C în cazul bromului și iodului.

Efectul termic este de ordinul + 14···+ 16 kcal/mol, iar variația entropiei de ordinul 0,03 kcal/mol.

2) *Cinetica și mecanismul reacțiilor de halogenare.* Studiul cineticii reacțiilor de halogenare cuprinde pe lîngă studiul influenței temperaturii și concentrației (sau presiunii) reactanților și studiul unui mare număr de probleme extrem de diverse, ca, de exemplu : relațiile dintre tipul cinetic al procesului de halogenare și natura reactanților (structura combinației organice și natura agentului de halogenare), natura sistemului de faze în care se lucrează (omogen, eterogen, gaz, lichid etc.), condițiile de accelerare selectivă a reacțiilor (termic, fotochimic, cu ajutorul promotorilor, al catalizatorilor electrofili sau, în sfîrșit, în cataliză eterogenă). Cele mai numeroase date cinetice din literatură se referă la reacțiile de halogenare termică în fază gazoasă, în sisteme aparent omogene și în absența catalizatorilor.

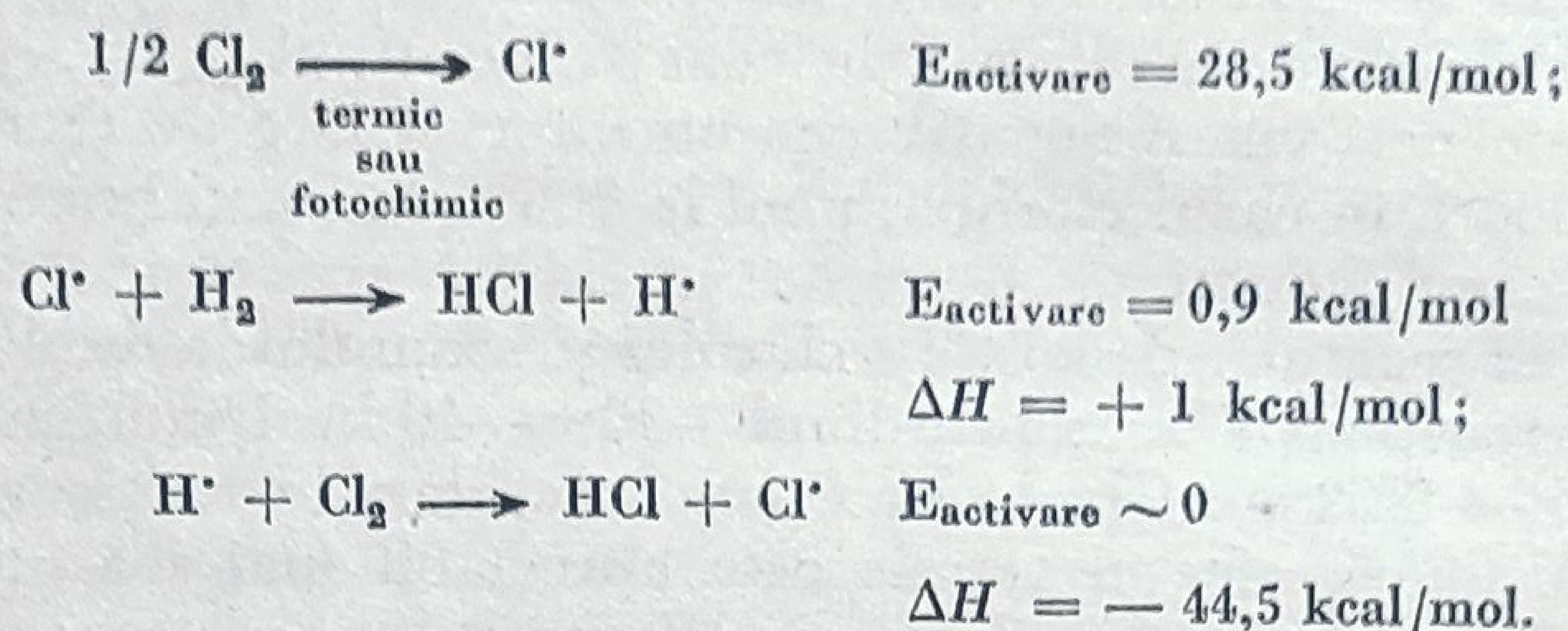
Cinetica reacțiilor de substituție a halogenilor la hidrocarburi a fost comparată cu cinetica reacțiilor halogenilor cu hidrogenul în scopul obținerii unor indicații asupra unei eventuale analogii a speciilor moleculare formate intermediar.

Energiile de activare pentru reacțiile de formare a hidracizilor în reacțiile halogenilor cu hidrogenul au fost calculate pe baze mecanic cuantice, atît în ipoteza unui mecanism bimolecular cît și în ipoteza unui mecanism prin intermediul atomilor liberi. Confruntarea valorilor astfel calculate cu valorile experimentale arată că în cazul reacțiilor fluorului, clorului și bromului apar, intermediar, atomi liberi, pe cînd reacțiile iodului cu hidrogenul au loc printr-un mecanism bimolecular, așa cum se știe din lucrările clasice ale lui Bodenstein.

---

[1] T a t e v s k i, Vestnik Moscovscogo, Univ., nr. 3 (1947), p. 65.

Astfel, pentru reacția de formare a acidului clorhidric prin intermediul atomilor liberi s-au calculat, pentru diferitele etape, următoarele valori ale energiilor de activare:



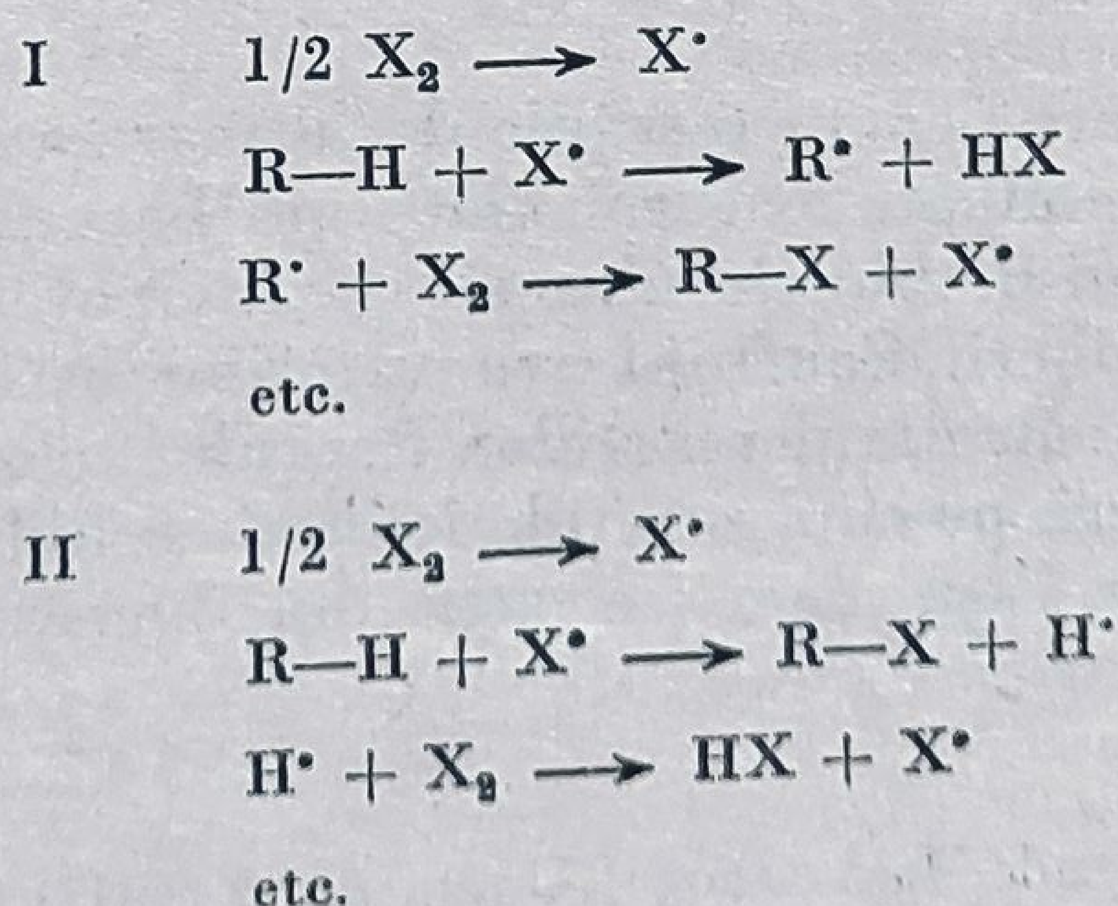
Energia de activare a reacției globale de formare a acidului clorhidric, după schema de mai sus, va fi de circa 29,4 kcal/mol.

Experimental, s-au găsit valori în jurul a 34 kcal/mol, ceea ce reprezintă o concordanță acceptabilă și arată că mecanismul reacției clorului cu hidrogenul implică formarea atomilor liberi. Într-adevăr, calculul energiei de activare, în ipoteza unui mecanism bimolecular, pentru reacția de formare a acidului clorhidric duce la o valoare de 75 kcal/mol, valoare mult deosebită de aceea găsită experimental și menționată mai sus. În același sens pledează de altfel și faptul că reacția este inhibată în prezența oxigenului. Viteza globală a acestei reacții este direct proporțională cu concentrația clorului și invers proporțională cu concentrația oxigenului și, de asemenea, invers proporțională cu un factor a cărui valoare crește cu suprafața vasului de reacție.

Pentru reacția fluorului cu hidrogenul în absența catalizatorilor energia de activare are, de asemenea, valori relativ mari (circa 31 kcal/mol); reacția lor violentă se datorește, probabil, unui efect catalitic de suprafață.

Pentru reacțiile de substituție ale atomilor de hidrogen din hidrocarburi cu formare de derivați halogenați și de hidracizi, s-au calculat energiile de activare numai în ipoteza apariției intermediare a unor atomi și radicali liberi, pe baza faptului că în acest caz oxigenul are o acțiune inhibitoare caracteristică în reacțiile radicalice.

Propagarea lanțului de reacții radicalice se poate face însă, în principiu, fie prin intermediul radicalilor liberi hidrocarbonați, fie prin intermediul atomilor liberi de hidrogen, așa cum se vede în cele două scheme de reacție de mai jos:



În tabela 36 se dau valorile energiilor de activare ale reacțiilor metanului cu halogenii, calculate în fiecare din aceste ipoteze.

Tabela 36

Valorile energiilor de activare pentru reacțiile metanului cu halogenii (kcal/mol)

	Tipul reacției	F	Cl	Br	J
I	$1/2\ X \longrightarrow X^{\cdot}$	31,3	28,5	22,6	17,7
	$X^{\cdot} + CH_4 \longrightarrow CH^{\cdot}_3 + HX$	0	0	0,3	16,1
	Global	31,3	28,5	22,9	33,8
II	$1/2\ X \longrightarrow X^{\cdot}$	31,3	28,5	22,6	17,7
	$X^{\cdot} + CH_4 \longrightarrow CH_3 - X + H^{\cdot}$	0	21,1	34,7	49,0
	Global	31,3	49,6	57,3	66,7

Experimental, s-a găsit în cazul clorului o valoare de circa 31,6 kcal/mol pentru energia de activare, ceea ce confirmă schema de reacții I care pare probabilă și în cazul bromului.

În cazul fluorului sînt însă posibile ambele scheme de reacții.

Valorile calculate pentru energia de activare a reacțiilor de substituție a clorului la etenă cu formare de clorură de vinil, în ipoteza unui mecanism radicalic, sînt foarte apropiate de acelea calculate în ipoteza unui mecanism bimolecular (45 kcal/mol în primul caz, față de 43 kcal/mol în cel de-al doilea). În ambele cazuri, aceste valori sînt apreciabil mai mari decît în cazul reacțiilor de substituție ale atomilor de hidrogen din alcani, ceea ce arată că viteza acestor din urmă reacții este mult mai mare.

S-au calculat, de asemenea, energiile de activare pentru reacțiile de adiție a clorului la etenă în ipoteza celor două mecanisme posibile : radicalic sau bimolecular. Și în acest caz s-au găsit valori apropiate (28,5 kcal/mol în ipoteza unui mecanism radicalic și 25,2 kcal/mol în ipoteza unui mecanism bimolecular). Aceste valori sînt însă mai mici (în zona de temperaturi pentru care au fost făcute calculele), decît în cazul reacțiilor de substituție la etenă. Faptul însă că în fază gazoasă în sistem omogen și această reacție este inhibată de oxigen pledează și în acest caz pentru un mecanism radicalic.

În cazul unor hidrocarburi s-a determinat, de asemenea, variația vitezei acestor diferite tipuri de reacții cu temperatura și cu unele elemente de structură caracteristice, ca, de exemplu : natura primară, secundară sau terțiară a atomilor de carbon la care se face substituția, gradul de ramificare, greutatea moleculară, poziția în moleculă a diferitelor elemente de structură etc.

O parte din aceste date interesante din punct de vedere tehnologic vor fi discutate la aplicațiile industriale ale proceselor de halogenare la fiecare clasă de hidrocarburi.

Reacțiile de halogenare în sisteme eterogene sau în fază lichidă în prezența unor substanțe mai mult sau mai puțin polare pot avea o cinetică de ordin superior

sau de ordin fracționar, datorită posibilității de formare a unor ioni complecși sau a unor asociații moleculare.

Astfel, adiția acidului clorhidric la alchene în dizolvanți nepolari are loc după o ecuație de ordinul I față de alchenă și de ordinul aproximativ III față de acidul clorhidric.

Reacțiile de formare a derivaților halogenați alchilici prin substituția unei grupe alcoolice pun probleme cinetice tot atît de complicate datorită relațiilor existente între natura (primară, secundară sau terțiară) a grupei alchilice și caracterul unimolecular sau bimolecular al reacției.

Halogenii pot da atît reacții de substituție cît și reacții de adiție, fie printr-un mecanism ionic, fie printr-un mecanism radicalic, în funcție atît de natura reactanților cît și de condițiile experimentale.

Substituția directă a halogenilor la alcani și cicloalcani, adiția lor la alchene și adiția lor la hidrocarburi aromatice pot avea loc în anumite condiții printr-un mecanism radicalic.

Substituția halogenilor la hidrocarburi aromatice, cum și adiția lor la olefine în prezența catalizatorilor ionici sau în medii polare, pot avea loc printr-un mecanism ionic.

Distribuția derivaților halogenați obținuți la halogenarea unui amestec de alcani, alchene și aromatice va depinde de raportul în care se află, în condițiile experimentale aplicate, vitezele diferitelor reacții caracteristice fiecărei clase de hidrocarburi. Raportul dintre aceste viteze variază — așa cum se va vedea mai departe — mult cu temperatura și cu condițiile de lucru (sistemul de fază, natura catalizatorului etc.).

3) *Condiții de reacție*. În general, controlul reacțiilor de halogenare prin substituție în fază gazoasă (inițiate termic, fotochimic sau catalitic) este mai greu din cauza dificultăților de repartiție și de eliminare a căldurii de reacție (circa 23—27 kcal/mol pentru substituția unui atom de hidrogen). De aceea se lucrează, de obicei, în fază gazoasă, cu excese mari de hidrocarbură. Pe de altă parte, în fază gazoasă la temperatură înaltă sau la timpuri de contact lungi, au loc numeroase reacții secundare cu eliminare de acid clorhidric, cu formare de olefine sau chiar cu descompunere pînă la carbon.

Formarea olefinelor favorizează, la rîndul ei, producerea (prin adiție) a derivaților polihalogenați.

Aceste reacții secundare se pot evita în parte, fie diluînd amestecul gazos de reacție cu abur, cu acid clorhidric sau cu azot, fie lucrînd într-un dizolvant inert față de halogen în fază lichidă (tetraclorură de carbon, cloroform, sulfură de carbon).

Halogenarea în fază lichidă permite un control mai riguros al reacției și, deci, obținerea de randamente mai mari. În cazul bromurării este însă necesar să se găsească un dizolvant comun atît pentru compusul organic, cît și pentru brom.

În general însă, la temperaturi ridicate diferențele dintre vitezele de substituție în diverse poziții din moleculă tind să dispară, fie că se lucrează în fază lichidă, fie că se lucrează în fază gazoasă. Fenomenul acesta se poate urmări în graficul din figura 92.

Pe scară industrială se aplică procedee de halogenare fotochimice, termice și catalitice.

Procedeele fotochimice se aplică atît în fază gazoasă, cît și în fază lichidă, substanța supusă halogenării (de obicei clorurării) circulînd prin țevi înguste de sticlă Pirex, sau de cuarț, dispuse în jurul unei surse luminoase. Grosimea stratului lichid luminat nu trebuie să fie prea mare, întrucît clorul dizolvat absoarbe repede lumina, constituind un ecran; astfel, un strat cu grosimea de 12 cm dintr-o soluție care conține 0,1% clor absoarbe 90% din radiațiile luminoase. Se utilizează de obicei ca sursă luminoasă lămpi de mercur cu radiații între 3 000 și 5 000 Å; radiațiile cu lungimi de undă mai mari nu sînt absorbite de clor, iar cele cu lungimi de undă mai mici nu trec prin sticlă.

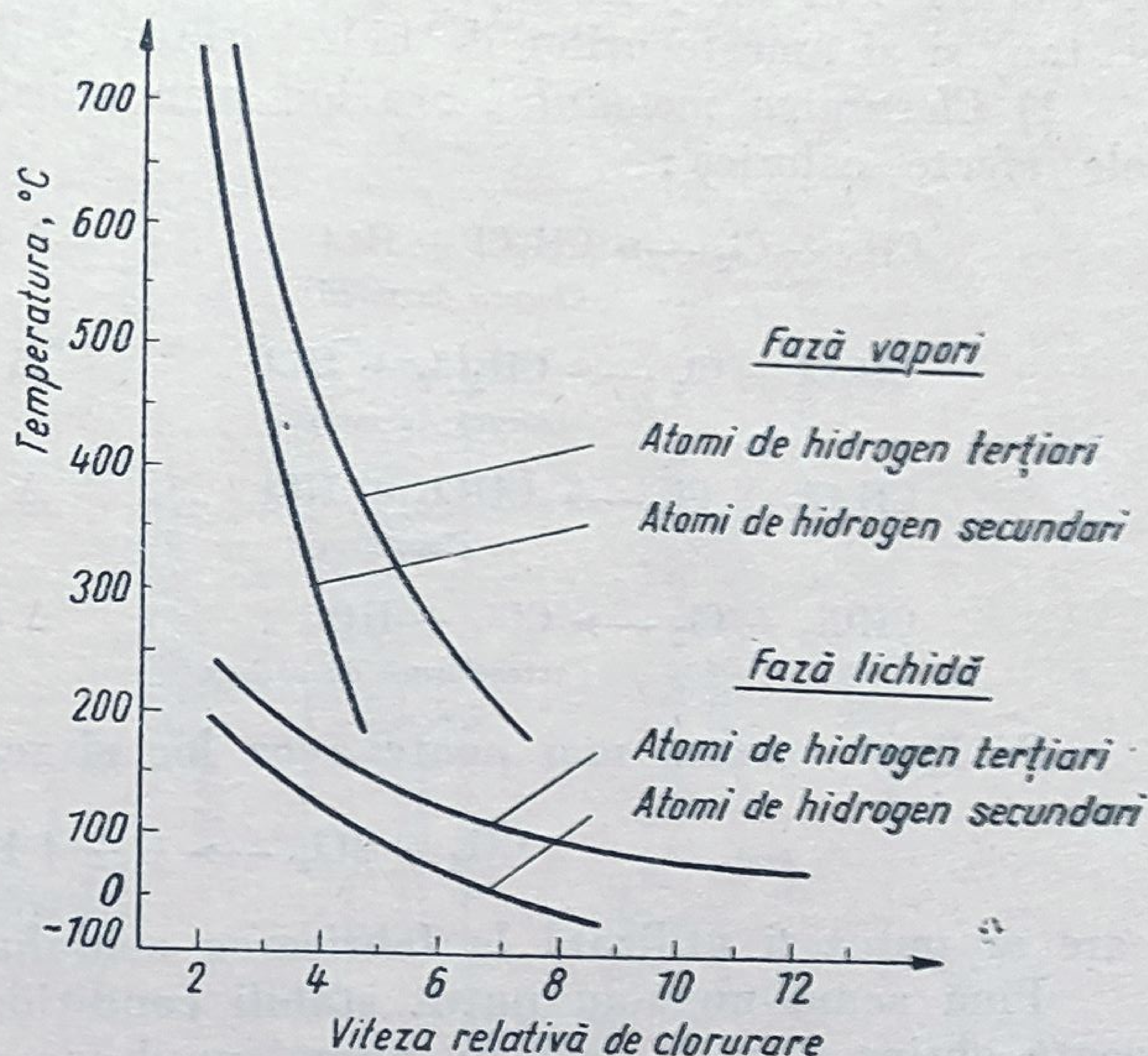


Fig. 92. Variația vitezelor relative de clorurare cu temperatura, la substituția atomilor de hidrogen secundari și terțiari în fază gazoasă și în fază lichidă.

În cazul preparării produșilor de substituție ai hidrocarburilor parafinice și olefinice inferioare, se aplică clorurarea termică, la temperaturi între 300 și 500°C.

În general, halogenarea (clorurarea) fotochimică prezintă avantajul unei inițieri rapide, fără preîncălzire, și al absenței nesaturatelor, a gudroanelor și a cocsului din produșii de reacție.

În schimb, clorurarea termică dă un randament mai mare față de clor, are capacitatea de producție mai mare pentru investiții mai mici și nu este sensibilă la inhibitori.

Instalațiile industriale de halogenare în fază gazoasă sînt construite, cînd se lucrează în mediu anhidru, din oțel, din fontă silicioasă, din plumb sau din nichel. Cînd nu se poate evita umiditatea, se utilizează cuarț, ceramică sau tantal.

Se pare că rezultate bune dau reactorii de nichel și de tantal.

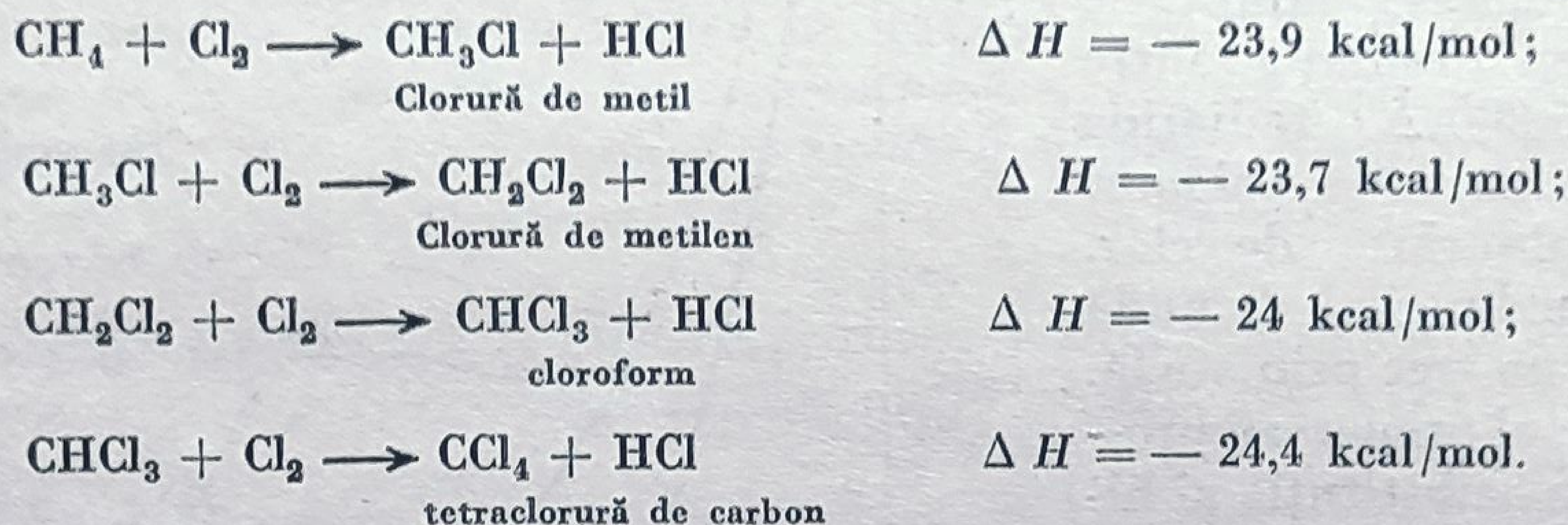
În fază lichidă, la temperaturi joase, se pot utiliza vase căptușite cu rășini sintetice, cu cauciuc, cu asfalt. Emailurile se utilizează la vase cu dimensiuni mici, orice fisură provocînd însă coroziunea rapidă a întregii suprafețe emailate.

Clorurările prin substituție pun problema recuperării și valorificării acidului clorhidric rezultat (corespunzînd la 1/2 din clorul introdus). Cantitățile rezultate depășesc necesitățile obișnuite de acid clorhidric sub formă de soluție apoasă; de aceea, deseori, instalațiile de clorurare prin substituție (a hidrocarburilor parafinice sau aromatice) sînt însoțite de instalații de clorurare cu acid clorhidric în mediu oxidant.

b. Clorurarea alcanilor

În funcție de volatilitatea lor, alcanii se pot clorura direct cu clor în fază gazoasă sau lichidă, fotochimic sau termic, în prezența promotorilor sau a catalizatorilor. Deocamdată însă, importanță industrială nu au decît produșii de clorurare ai alcanilor C_1—C_5 (metan, etan, propan, butan, pentan, izopentan) și ai amestecurilor de hidrocarburi solide din parafina industrială.

1) *Clorurarea metanului* are loc prin substituții succesive, cu următoarele efecte calorice:



$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Clorură de metil}}{CH_3Cl} + HCl \qquad \Delta H = -23{,}9 \text{ kcal/mol};$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Clorură de metilen}}{CH_2Cl_2} + HCl \qquad \Delta H = -23{,}7 \text{ kcal/mol};$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{cloroform}}{CHCl_3} + HCl \qquad \Delta H = -24 \text{ kcal/mol};$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{tetraclorură de carbon}}{CCl_4} + HCl \qquad \Delta H = -24{,}4 \text{ kcal/mol}.$$

Pe lîngă acestea mai poate avea loc și reacția de descompunere



$$CH_4 + 2Cl_2 \longrightarrow C + 4\,HCl,$$

care ar putea fi utilizată la fabricarea acidului clorhidric.

Pînă acum nu s-au putut stabili condițiile de lucru, astfel încît să se poată obține în mod exclusiv numai unul sau altul dintre cei patru produși de clorurare ai metanului. Distribuția produșilor obținuți depinde mai mult de raportul clor/metan și de temperatură decît de catalizatorii experimentați pînă acum.

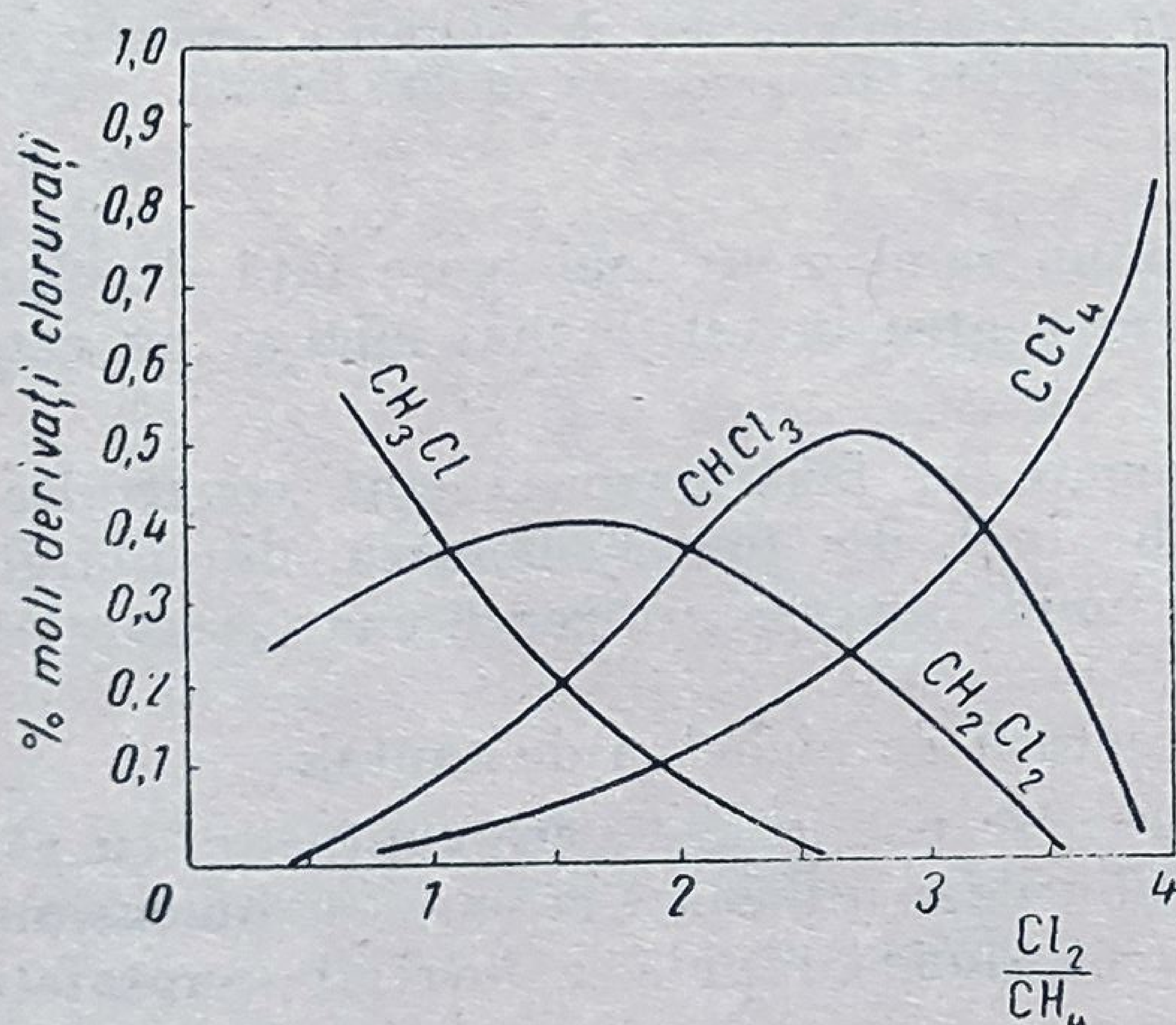


Fig. 93. Variația distribuției procentuale a produșilor de clorurare a metanului cu raportul molar clor-metan inițial.

În graficul din figura 93 este reprezentat modul cum variază această distribuție în funcție de raportul clor/metan.

Lucrările lui I. G. Mamedaliev au demonstrat că se pot obține randamente de circa 90% tetraclorură de carbon, lucrînd la 500°C cu un raport de clor/metan = 8/1 (în vol.), ceea ce reprezintă o cantitate de clor dublă față de cea teoretic necesară, clorul fiind, deci, utilizat ca diluant. Pentru a obține randamente mari (70—80%) în clorură de metil, s-a lucrat la 450°C în prezență de catalizatori ($CuCl_2$, cărbune, fier, $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_3$, piatră ponce), cu raportul clor/metan = 1/8 pînă la 1/9 (în vol.), deci, cu totul inversat, metanul servind ca diluant.

Duratele de contact sînt de ordinul 1/100 s. O instalație industrială de clorurare a metanului în care se urmărește producerea celor patru derivați clorurați comportă următoarele operații principale: alimentarea cu metan purificat și cu clor, clorurarea propriu-zisă la 450—500°C, absorbția clorurilor formate în turnuri de absorbție conținînd un amestec de tetraclorură de carbon și de cloroform din operațiile anterioare, separarea acidului clorhidric format, a clorului și a metanului rezidual, separarea prin distilare fracționată

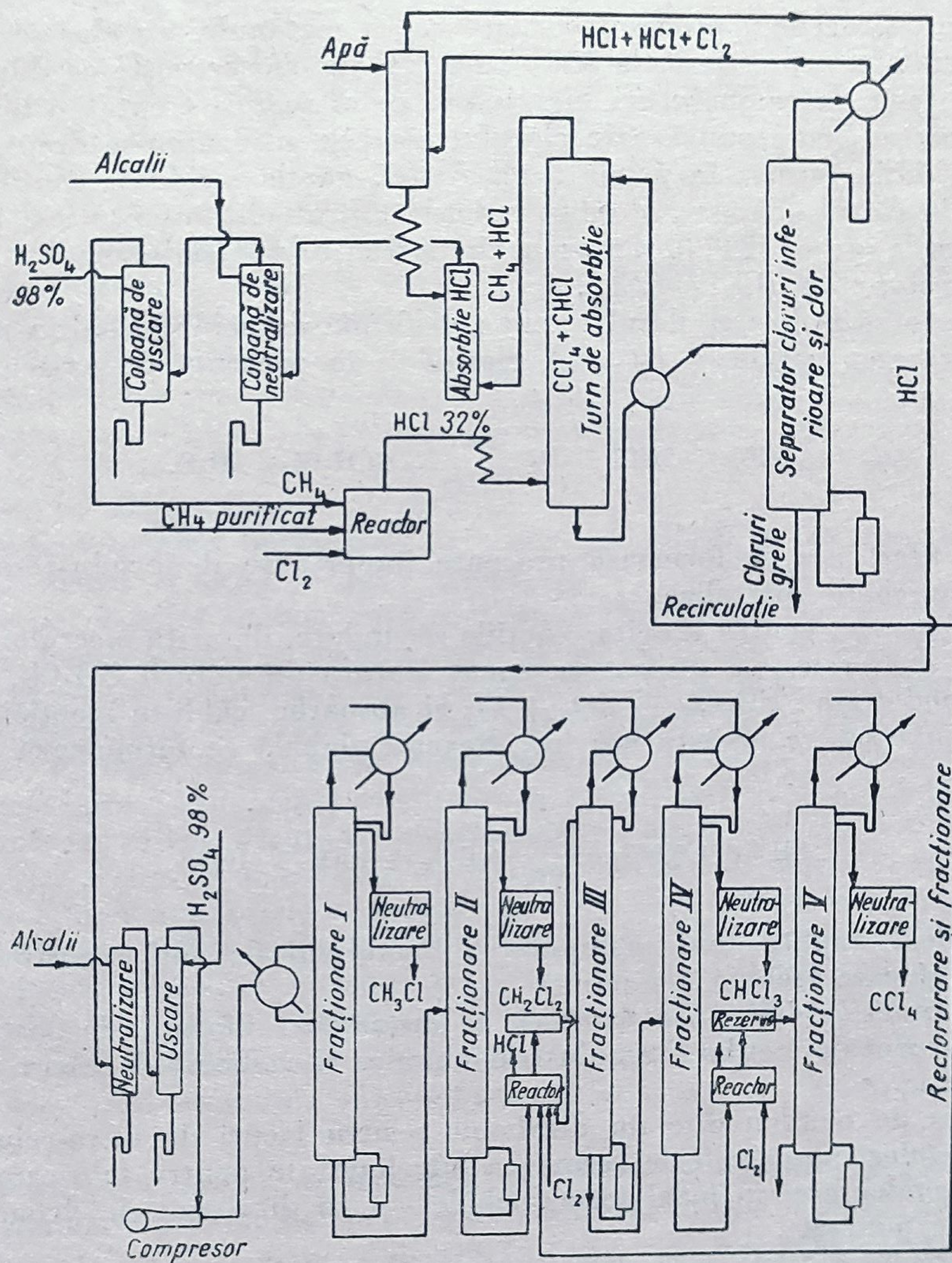


Fig. 94. Schema de principiu a unei instalații de clorurare a metanului.

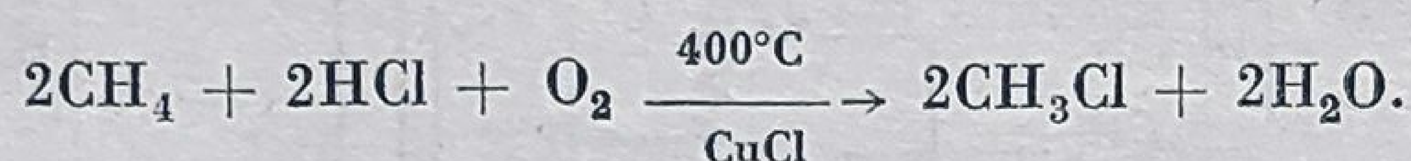
a clorurii de metil CH_3Cl (p.f. —24°C) și a clorurii de metilen CH_2Cl_2 (p.f.40°C). Reziduul acestei distilări, împreună cu o parte din amestecul conținînd tetraclorură de carbon (p.f. 46,8°C) și cloroform (p.f. 61,2°C) din turnul

de absorție, este clorurat din nou, în fază lichidă însă, obținîndu-se astfel un amestec binar conținînd numai cloroform și tetraclorură de carbon, care pot fi separate prin rectificare.

În unele procedee care urmăresc exclusiv fabricarea tetraclorurii de carbon se lucrează la 500°C cu un raport clor/metan de 8/1 (în vol.), în instalații identice celor folosite la prepararea acidului clorhidric sintetic prin „arderea " hidrogenului cu clor (reactoare de cuarț sau de oțel căptușit cu cărămizi refractare).

În acest procedeu, procesul de „ardere" a metanului cu clor se conduce în două faze : în prima fază, la 500°C, excesul de clor servește ca diluant, iar în a doua fază, la temperaturi mai joase, se introduce treptat o nouă cantitate de metan (corespunzătoare clorului rămas), utilizîndu-se drept diluant acidul clorhidric format în prima fază. Astfel, gazele reziduale conțin numai 7—10% din clorul adăugat. Produsul clorurat brut obținut conține, pe lîngă tetraclorura de carbon (80%), și procente importante de percloretenă ($Cl_2C=CCl_2$) și de hexaclor-etan ($Cl_3C—CCl_3$).

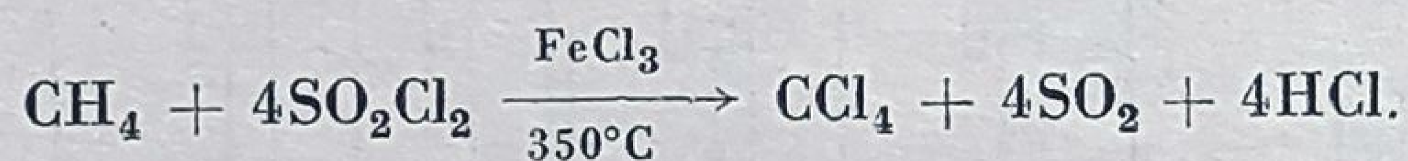
Pentru a se utiliza și clorul trecut sub formă de acid clorhidric se aplică uneori clorurarea catalitică cu acid clorhidric în prezență de oxigen :



$$2CH_4 + 2HCl + O_2 \xrightarrow[CuCl]{400°C} 2CH_3Cl + 2H_2O.$$

Și în acest caz se formează procente importante de produși secundari de oxidare și de hidroliză.

De asemenea, pentru a evita reacțiile secundare, datorită efectului caloric al reacției exoterme, s-a utilizat ca agent clorura de sulfuril SO_2Cl_2, care se disociază endoterm : $SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$ și absoarbe căldura reacției de clorurare pe măsură ce aceasta are loc. Reacția globală se formulează în felul următor :



$$CH_4 + 4SO_2Cl_2 \xrightarrow[350°C]{FeCl_3} CCl_4 + 4SO_2 + 4HCl.$$

Procedeul implică însă manipularea bioxidului de sulf corosiv format în reacție și care trebuie recuperat.

Întrebuințările derivaților clorurați ai metanului. Clorura de metil este folosită ca agent de metilare în industria chimică și ca lichid de răcire în mașinile de frig.

Clorura de metilen este un dizolvant pentru lacuri de nitro-celuloză și de acetil-celuloză; poate fi de asemenea întrebuințată pentru fabricarea unor rășini de condensare, în locul formaldehidei, și ca dizolvant de deparafinare a uleiurilor minerale.

Cloroformul obținut prin clorurarea metanului nu poate fi purificat prin procedee economice, astfel încît să poată fi utilizat ca anestezic. Este de asemenea un dizolvant pentru grăsimi și pentru lacuri.

Tetraclorura de carbon este întrebuințată, în cea mai mare parte, ca lichid de umplere pentru stingătoarele de incendiu, datorită neinflamabilității ei. De asemenea, servește, ca și ceilalți doi derivați precedenți, ca dizolvant pentru

rășini sintetice, pentru grăsimi și pentru cauciuc. În ultimul timp este folosită și ca materie primă pentru prepararea derivaților fluorurați.

2) *Clorurarea omologilor metanului* duce la amestecuri de produși de reacție cu atît mai eterogeni cu cît numărul atomilor de hidrogen din moleculă este mai mare.

Prin clorurarea directă a etanului la temperaturi în jurul a 300°C, în prezență de clorură ferică, se formează un amestec care conține: clorură de etil $CH_3—CH_2Cl$, clorură de etiliden $CH_3—CHCl_2$, triclor-etan $CH_2Cl—CHCl_2$, diclor-etenă $CHCl = CHCl$ etc.

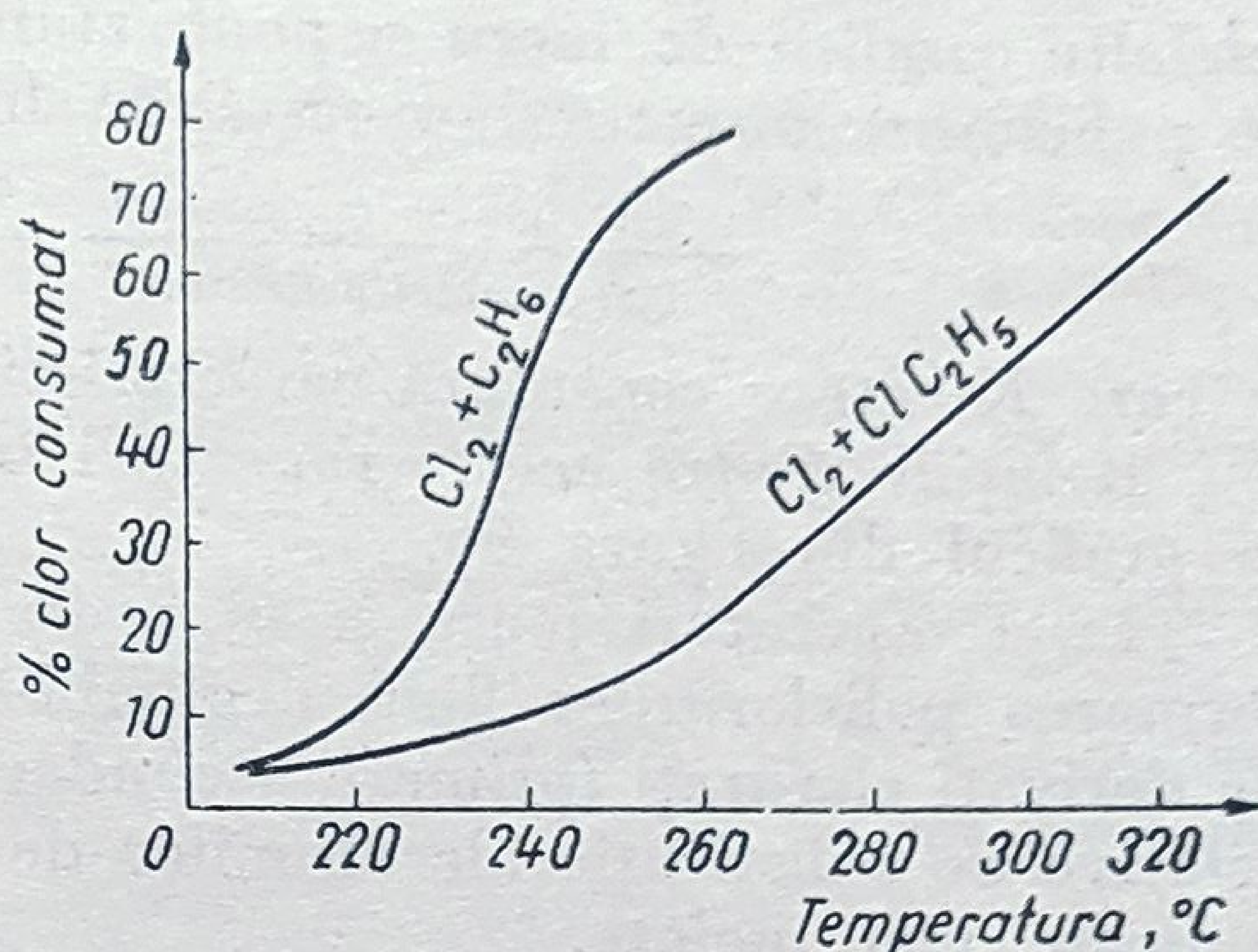


Fig. 95. Variația cantității procentuale de clor consumat pentru formarea diferiților produși cu temperatura, la clorurarea unui amestec de etan și de clorură de etil.

Prin unele procedee recente se pretinde că se poate obține un randament de circa 60% numai în clorură de etil prin evitarea preîncălzirilor locale; în acest scop s-au utilizat dispozitive de introducere și de amestecare a unui mare exces de etan față de clor în tot spațiul de reacție. În alte procedee se lucrează în fază lichidă, barbotîndu-se etanul și clorul prin tetraclorură de carbon; inițierea reacției se face fotochimic.

Variația vitezelor de clorurare a etanului (la clorură de etil) și a clorurii de etil (la policloretani) cu temperatura arată că viteza reacției de clorurare a etanului este apreciabil mai mare [1] pe un interval larg de temperaturi (fig. 95).

Deși diferențele de viteze sînt apreciabile (circa 1/4), reacția este greu de condus, datorită dificultăților menționate de eliminare a efectului termic.

În unele procedee recente se supune clorurării un amestec de etan-etenă [2]. Aceste procedee se vor discuta ceva mai departe o dată cu clorurarea alchenelor.

Fabricarea clorurii de etil prin clorurarea directă a etanului are mare importanță, date fiind avantajele economice pe care le prezintă față de procedeul de fabricație prin adiția acidului clorhidric la etenă, al cărui cost este mult mai ridicat. Clorura de etil se întrebuințează în cantități foarte mari la fabricarea tetraetil-plumbului și în cantități mici ca anestezic și ca agent de alchilare.

Clorurarea propanului are loc la temperaturi în jurul a 250°C, în condiții analoge clorurării etanului, obținîndu-se un amestec de derivați mono-, di- și triclorurați.

Substituția atomilor de hidrogen din alcani și izoalcani poate fi prevăzută aproximativ, luînd în considerație raportul dintre vitezele reacțiilor de substituție ale diferitelor tipuri de legături din moleculă stabilit experimental în alte cazuri. Astfel, în faza gazoasă, la 300°C, raportul dintre vitezele reacțiilor de substituție ale clorului la atomi de carbon primari și la atomi de

[1] W. Waughan, F. Rust, J. Org. Chem., vol. 5 (1940), p. 449.
[2] Fleer, Johnson, Nelson, Ind. Engng. Chem, vol. 47 (1955), p. 982.

carbon secundari şi terţiari este de : 1 ; 3,25 ; 4,43. La temperaturi ridicate, aceste raporturi tind să devină egale cu unitatea.

Substituţia ulterioară a monoclorurilor formate şi obţinerea de policloruri depind şi de raportul dintre reactanţi.

Atunci cînd se lucrează cu exces de hidrocarbură şi se menţin constante celelalte condiţii de lucru se poate stabili experimental o relaţie între procentul de policloruri format şi excesul de hidrocarbură de forma :

$$\frac{\text{\% (greutate) monocloruri}}{\text{\% (greutate) policloruri}} = K \frac{\text{\% (molare) hidrocarbură}}{\text{\% (molare) clor}},$$

în care K este o constantă caracteristică hidrocarburii şi condiţiilor de lucru.

Relaţiile dintre aceste raporturi în cazul alcanilor C_3—C_4 se pot urmări în graficul din figura 96.

La temperaturi joase şi în prezenţa unui mare exces de hidrocarburi, formarea policlorurilor fiind neglijabilă, se pot calcula procentele respective de derivaţi cloruraţi (primari, secundari, terţiari), ţinîndu-se seama de vitezele relative de substituţie ale atomilor de hidrogen primar, secundar sau terţiar indicate mai înainte.

Astfel, în cazul simplu al propanului $CH_3-CH_2-CH_3$, procentele respective de 1-clor-propan, $CH_2Cl-CH_2-CH_3$ şi 2-clor-propan, $CH_3-CHCl-CH_3$, care se obţin în condiţiile indicate mai sus,se pot calcula după cum urmează :

numărul atomilor de hidrogen primari : 6,
numărul atomilor de hidrogen secundari : 2.

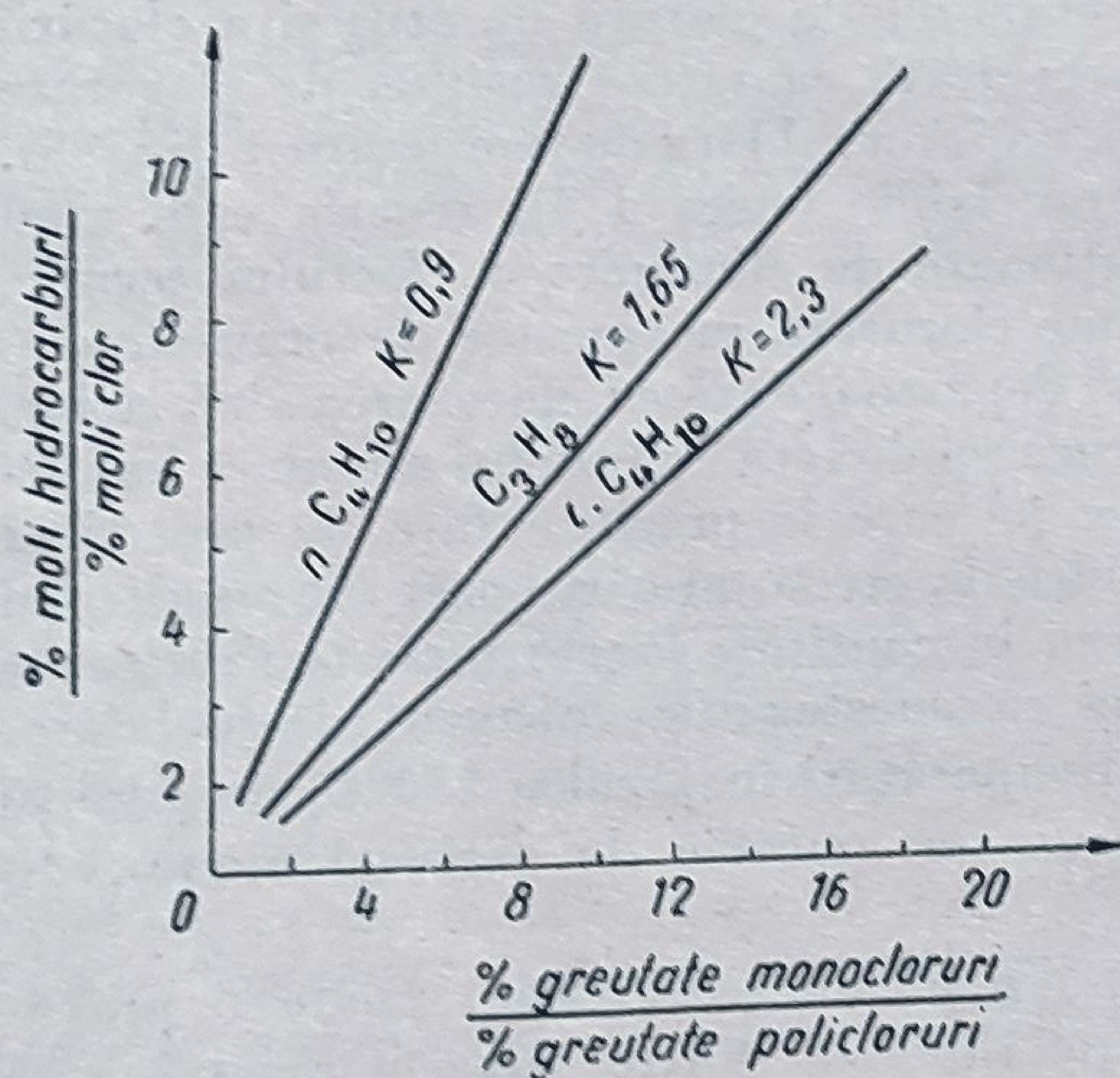


Fig. 96. Variaţia raportului dintre conţinutul procentual al monoclorurii şi conţinutul procentual al policlorurii în produsul de reacţie cu raportul $\frac{\text{moli hidrocarbură}}{\text{moli clor}}$ iniţial.

Considerînd viteza reacţiei de substituţie a atomilor de hidrogen primari egală cu 1 şi a atomilor de hidrogen secundari egală cu 3,25, probabilitatea substituţiei celor şase atomi de hidrogen primari va fi $6 \times 1 = 6$, iar probabilitatea substituţiei celor doi atomi de hidrogen secundari va fi de $2 \times 3{,}25 = 6{,}50$. Suma acestora va fi $6 + 6{,}5 = 12{,}5$.

Procentul de 1-clor-propan va fi deci de $\frac{6 \times 100}{12{,}5} = 48\%$, iar procentul de 2-clor-propan, de $\frac{6{,}5 \times 100}{12{,}5} = 52\%$.

După unele date[1], viteza reacţiilor de formare a derivaţilor

[1] G. Ghambus, A. Ubbelohde, J. Chem. Soc. (1955), p. 285.

monoclorurați și alcanilor liniari crește cu lungimea catenei acestora și scade cu gradul lor de ramificare.

Importanță industrială are fabricarea diclor-propanilor care se întrebuințează la fabricarea rășinilor sintetice de tip tiocol. 1,3-Diclor-propanul, $CH_2Cl—CH_2CH_2Cl$ (p. f. 123—125°C) poate fi întrebuințat la fabricarea clorurii de alil și a ciclopropanului (anestezic).

Butanul [1], pentanul și izopentanul se clorurează în condiții analoge, la temperaturi mai joase. Pe măsură ce crește greutatea moleculară, au loc, într-o măsură mai mare, reacții de piroliză și de dehalogenare, cu formarea unui procent important de olefine.

De aceea se lucrează, în general, cu raporturi hidrocarbură/clor mai mari (circa 15/1).

Clor-butanii sînt dizolvanți excepționali pentru grăsimi, iar clor-pentanii servesc la fabricarea, prin hidroliză, a alcoolilor amilici.

Clorurarea parafinei solide se face în scopul fabricării anticongelanților pentru uleiuri minerale (de tip „paraflow“) și pentru industria hîrtiei, unde parafina clorurată este întrebuințată la „încleiere“.

Parafina solidă (p. t. 50—52°C) din petrol, din cărbuni sau de sinteză se clorurează în faza lichidă, în vase plumbuite, prin barbotarea clorului la 60—90°C, în prezență de clorură ferică. Clor-parafina întrebuințată la fabricarea anticongelanților trebuie să conțină circa 10—12% clor. Conținutul în clor se poate urmări după scăderea punctului de topire: parafina conținînd 10% clor se topește la 40—42°C în loc de 50°C.[2]

c. Derivați fluorurați ai alcanilor

Dezvoltarea relativ recentă a industriei derivaților fluorurați organici (derivați polifluorurați ai alcanilor inferiori și produși macromoleculari fluorurați) se datorește, pe de o parte, proprietăților interesante ale acestor combinații și, pe de altă parte, perfecționării procedeelor de fabricație și manipulare a fluorului și a acidului fluorhidric, și mai cu seamă utilizării raționale a materialelor de construcții anticorosive (grafit, ebonit, oțeluri speciale).

Derivații fluorurați inferiori sînt mult întrebuințați în mașinile de frig sub denumirile comerciale de „freon“ (cu diverse indicative numerice), iar perfluorcarburile macromoleculare (C_nF_{2n+2}) sînt întrebuințate ca materiale de protecție contra coroziunii (acide sau bazice) care pot rezista la temperaturi de 400—500°C (sub denumirea de „teflon“). Unii derivați fluorurați sînt utilizați drept surse de energie în rachete (propulsanți). Metodele de preparare a derivaților fluorurați sînt, în principiu, analoge metodelor aplicate în cazul celorlalți halogeni: halogenare directă și halogenare indirectă, prin înlocuirea unor grupe funcționale și prin întrebuințarea unor agenți de halogenare (hidracizi, halogenuri metalice).

---

[1] B. Hass, T. Mc Bee, F. Hatch. Ind. Eng. Chem. (1936) p. 1178 A. Topciev, I. Anrdeiev, L. Krențel, Izv. Acad. Nauk SSSR, vol. 88 (1953), p. 285.

[2] E. Turmarkina, M. Poswolski, P. Platonoff, J. prikladnoi himii, SSSR, vol. 23, nr. 9 (1950), p. 988; G. Bozzo, G. Lucatteli, Chimia e Ind., vol. 35 (1953), p. 213.

La aplicarea metodelor de halogenare directă, în cazul fluorurării, trebuie să se țină seama de faptul că efectul termic al reacțiilor — exoterme — de substituție cu fluor este cu mult mai mare decît în cazul celorlalți halogeni (circa —103 kcal/mol față de circa —23 kcal/mol în cazul clorului de exemplu).

Faptul acesta determină, după inițiere, supraîncălziri locale, care dau un caracter explosiv reacțiilor dintre hidrocarburi și fluorul elementar, deși energia de activare calculată pentru reacția de substituție prin intermediul radicalilor liberi are valori mai mari decît în cazul celorlalți halogeni (circa 31 kcal/mol față de circa 28 kcal/mol în cazul reacției cu metanul).

Reacțiile de adiție a fluorului la dublele legături olefinice au un caracter și mai puternic exoterm ($\Delta H = -107$ kcal/mol).

Energia de legătură $>C-F$ este de ordinul a 104 kcal/mol (față de circa 66 kcal/mol pentru $>C-Cl$), pe cînd energia de legătură $>C-C<$ este în medie de ordinul a 81 kcal/mol. Se vede deci că efectul termic al reacțiilor de fluorurare este suficient de mare pentru a determina reacții de rupere a legăturilor carbon—carbon din moleculele care reacționează.

Din această cauză, pentru realizarea reacțiilor de fluorurare directă este absolut necesară asigurarea posibilității de control a temperaturii de reacție fie prin diluarea cu gaze inerte (N_2), fie prin utilizarea unor reactoare cu umpluturi metalice (site) capabile să absoarbă repede căldura degajată.

După datele din literatură[1], aplicarea acestui tip de procedee duce, în cazul metanului și etanului, la obținerea unui amestec de compuși mono- și polifluorurați cum și de produși fluorurați cu mai mulți atomi de carbon decît hidrocarburile inițiale.

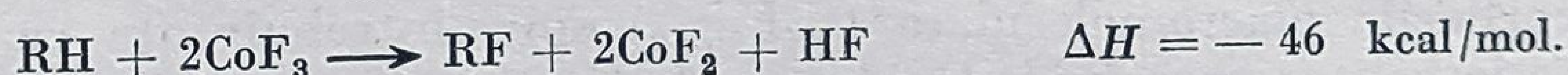
Se menționează în literatură și faptul că la fluorurarea directă în fază lichidă[2], controlul temperaturii reactorului este mai ușor de realizat.

Într-o altă serie de procedee se realizează reacția de fluorurare în cataliză eterogenă, în prezența argintului metalic sau utilizînd chiar ca agent de fluorurare unele fluoruri metalice, ca, de exemplu, AgF_2, CoF_3, BiF_5 etc.

Este probabil că în prezența fluorurilor metalelor cu mai multe stări de valență au loc reacții de tipul celor formulate mai jos în cazul fluorurii de cobalt.



$$2CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2CoF_3 \qquad \Delta H = -58 \text{ kcal/mol};$$



$$RH + 2CoF_3 \longrightarrow RF + 2CoF_2 + HF \qquad \Delta H = -46 \text{ kcal/mol}.$$

Prin reacții de tipul acesta se pot substitui cu fluor toți atomii de hidrogen din moleculă, obținîndu-se „perfluorcarburi".

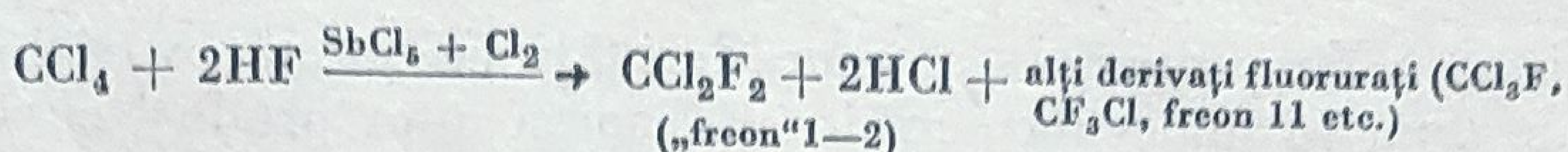
Printr-o altă serie de procedee se obțin derivați fluorurați prin tratarea derivaților clorurați cu fluoruri metalice sau cu acid fluorhidric în prezența acestora, așa cum se vede în exemplele enumerate mai jos:



$$R-Cl + AgF \longrightarrow R-F + AgCl$$

[1] H. Cody și colab., Ind. Engng. Chem., vol. 39 (1947), p. 290. A. Bigelon, Y. Tompson, P. Torsant, idem. p. 360

[2] M. Renfren, E. Lewis, Ind. Engng. Chem., vol. 38 (1946), p. 870.



$$CCl_4 + 2HF \xrightarrow{SbCl_5 + Cl_2} \underset{(\text{„freon"}1-2)}{CCl_2F_2} + 2HCl + \text{alți derivați fluorurați } (CCl_3F, CF_3Cl, \text{ freon 11 etc.})$$



$$C_6H_5CCl_3 + 3HF \longrightarrow C_6H_5-CF_3 + 3HCl.$$

În locul derivaților clorurați se pot utiliza esterii alchilici ai acidului sulfuric:



$$ROSO_3H + NaF \longrightarrow RF + NaHSO_4.$$

În sfîrșit, în unele procedee se aplică o metodă electrolitică de fluorurare cu acid fluorhidric a combinațiilor funcționale (acizi, alcooli, amine) sau a hidrocarburilor superioare puțin volatile. Este probabil că în această metodă reacția are loc pe suprafața anodului de nichel. Tensiunea (circa 5—6 V) este mai mică decît aceea necesară formării fluorului și nu este necesară separarea spațiilor anodice și catodice. Prin această metodă se obțin derivați fluorurați saturați.

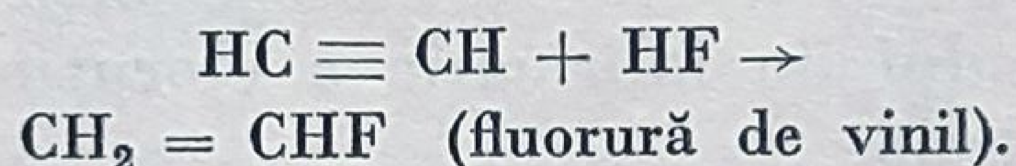
Descompunerea termică a unora din derivații fluoroclorurați poate duce la derivați fluorurați nesaturați, ca, de exemplu, în cazul difluor-clor-metanului care dă tetrafluor-etenă (perfluor-etenă):



$$2CHF_2Cl \xrightarrow{600°-1\,000°C} F_2C{=}CF_2 + 2HCl.$$

Polimerizarea acesteia în emulsie duce la un produs macro-molecular excepțional de stabil (descompunere la circa 450°C), cu o structură $—CF_2—CF_2—CF_2—$ rezistentă la acțiunea bazelor și acizilor, denumit „teflon".

Derivații fluorurați nesaturați utilizați la polimerizare se pot prepara și prin reacții de adiție a acidului fluorhidric la acetilenă:



$$HC \equiv CH + HF \rightarrow CH_2 = CHF \text{ (fluorură de vinil).}$$

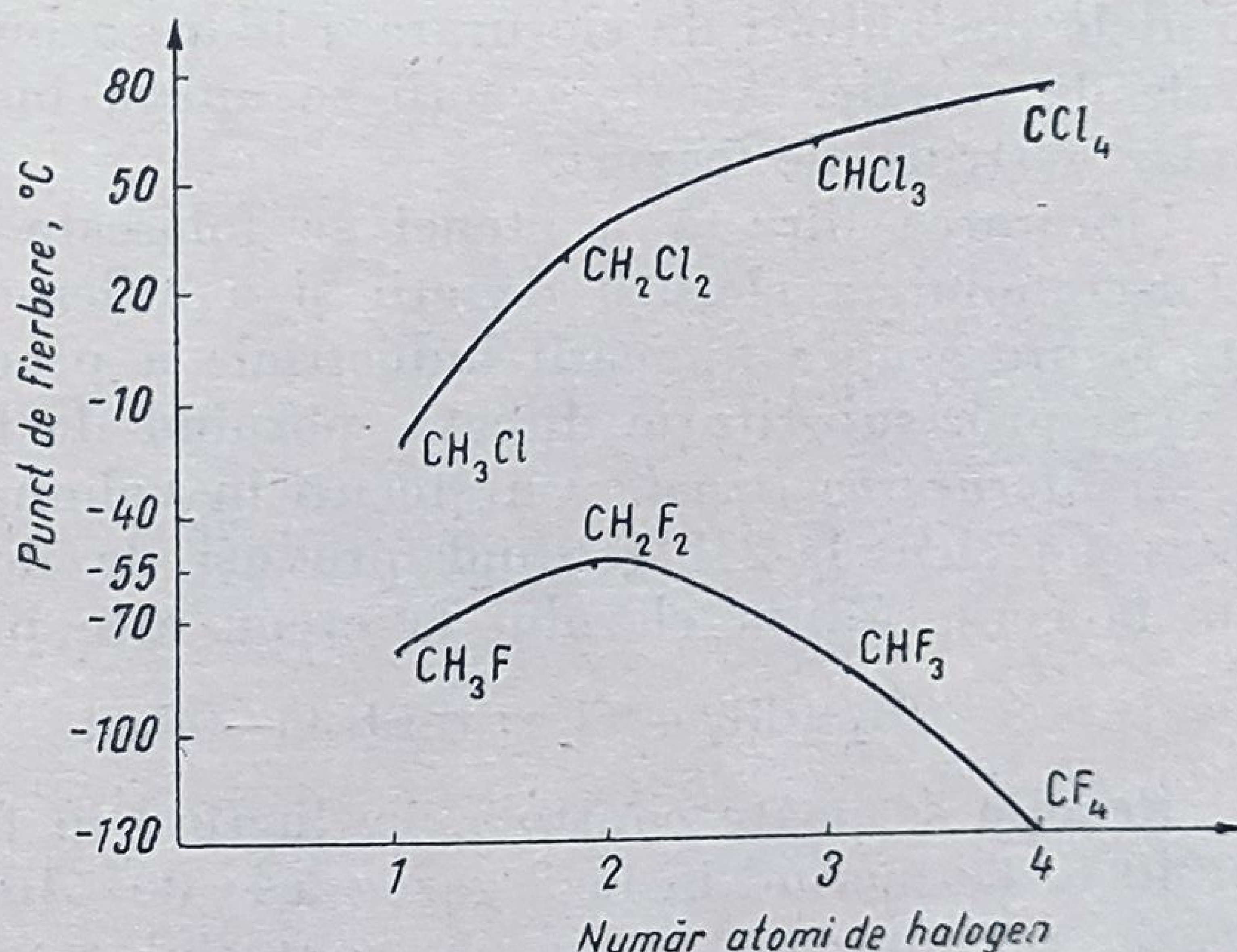


Fig. 97. Variația punctului de fierbere cu numărul atomilor de halogen în cazul derivaților halogenați ai metanului.

Proprietăți. În afară de stabilitatea termică și chimică excepțională menționată mai sus, derivații fluorurați prezintă unele proprietăți particulare. Astfel, variația punctului de fierbere cu numărul atomilor de halogen din moleculă arată că introducerea primilor doi atomi de fluor în moleculă determină o creștere a punctului de fierbere, pe cînd introducerea ulterioară a unor noi atomi de fluor în moleculă determină scăderea punctului de fierbere. Fenomenul acesta este ilustrat în graficul din figura 97, în cazul derivaților fluorurați ai metanului în comparație cu variația punctului de fierbere în cazul derivaților clorurați ai aceleiași hidrocarburi.

Posibilitatea de preparare a unor derivați cu număr variabil de atomi de clor și de fluor în moleculă permite obținerea unor produși cu volatilitatea cea mai potrivită unor mașini de frig care lucrează într-o anumită zonă de temperatură.

Produșii de tipul acesta sînt denumiți, așa cum s-a mai spus, freoni. Indicativul numeric care însoțește această denumire cuprinde trei cifre și are următoarea semnificație convențională: prima cifră reprezintă (în cazul derivaților cu mai mulți atomi de carbon) numărul de atomi de carbon minus unul, cea de-a doua reprezintă numărul atomilor de hidrogen plus unul, iar cea de-a treia numărul atomilor de fluor.

În cazul derivaților metanului, prima cifră ar fi (după această notație convențională) 0 și nu se mai scrie, astfel încît în acest caz prima cifră se referă la numărul atomilor de hidrogen. De exemplu, difluor-diclor-metanul este notat freon 1-2, prima cifră reprezentînd în acest caz numărul atomilor de hidrogen (0) plus 1, egal 1.

Fabricarea freonilor se realizează industrial în autoclave de crom-nichel tratînd tetraclorura de carbon cu un exces de circa 20% acid fluorhidric la 30 at și 100°C. Randamentele sînt de ordinul a 80%.

d. Clorurarea hidrocarburilor nesaturate

1) *Clorurarea directă (cu clor) a alchenelor.* În introducere s-au examinat diferitele posibilități de clorurare a hidrocarburilor nesaturate și condițiile generale de reacție. Aceste reacții se aplică însă, pe scară industrială, într-un număr restrîns de cazuri.

Clorurarea directă a etenei se folosește industrial în scopul preparării diclor-etanului, a clorurii de etil și a etilen-clorhidrinei. Nu se cunosc încă date sigure asupra aplicării industriale a procedeului de fabricație a clorurii de vinil prin substituție directă, pornind de la etenă.

2) *Clorurarea etenei.* Ameștecuri în volume egale de etenă și de clor reacționează violent la 215°C dînd produși de descompunere care pot să ajungă pînă la cocs. Adiția clorului la etenă este puternic exotermă:



$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl \qquad \Delta H = -41 \text{ kcal/mol.}$$

Reacția se poate controla, fie lucrînd în fază lichidă la temperaturi între 0 și 40°C, fie lucrînd în fază gazoasă la 80—100°C. Diluarea amestecului gazos cu azot permite, de asemenea, controlul reacției la temperaturi mai înalte. Conversia în produs de adiție crește cu temperatura pînă la circa 315°C, cînd atinge maximum. Creșterea ulterioară de temperatură reduce aproape la zero viteza reacției de adiție și mărește mult viteza reacției de substituție.

Începînd de la 485°C apare, în gazele de reacție prin halogenare, acetilena. Oxigenul are, la temperaturi joase (sub 200°C) un puternic efect inhibitor.

Variația conversiei în produși de adiție și în produși de substituție cu temperatura este reprezentată în diagrama din figura 98.

După unii autori se poate obține la 450—500°C un randament în clorură de vinil de circa 60%. Pe scară industrială se lucrează atît în fază lichidă, cît și în fază gazoasă. În fază lichidă se utilizează ca dizolvant chiar diclor-etanul

și drept catalizator, clorura ferică (0,015—0,2%). În fază gazoasă s-au întrebuințat drept catalizatori și alte metale (cupru, aluminiu).

Reactoarele trebuie să asigure eliminarea rapidă a căldurii de reacție, de aceea, de cele mai multe ori, sînt multitubulare cu suprafață mare de schimb de căldură și cu recirculația materialului. În ambele procedee se obțin randamente de 90—95% în diclor-etan și 2—7% în produși de substituție (clorură de vinil, diclor-etenă etc.).

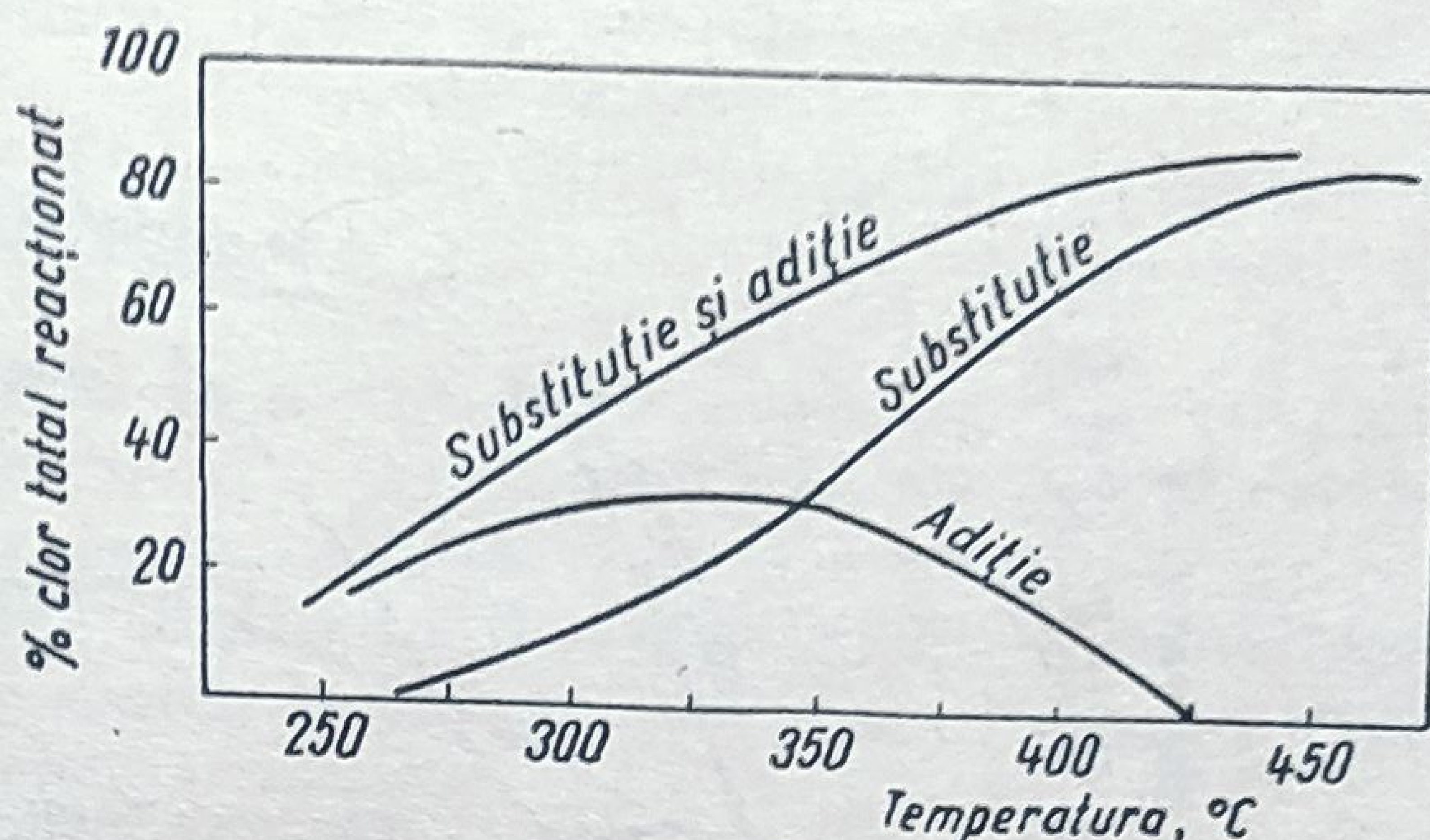


Fig. 98. Variația conversiei în produși de adiție și a conversiei în produși de substituție cu temperatura de clorurare a etenei.

Rezultate interesante s-au obținut la clorurarea amestecurilor de etan-etenă, care se obțin în mod curent la separarea gazelor de la cracarea petrolului. Într-un amestec de etan-etenă (1/1), procentul de clor care reacționează prin adiție este mai redus față de cel obținut în cazul cînd se lucrează cu etenă pură. Se vorbește de o halogenare prin substituție a etanului „indusă" de etenă. S-au obținut astfel amestecuri conținînd 67—68% clorură de etil. Variația cu temperatura a procentului de clor, care reacționează prin substituție sau prin adiție într-un astfel de amestec, este reprezentată în figura 99.

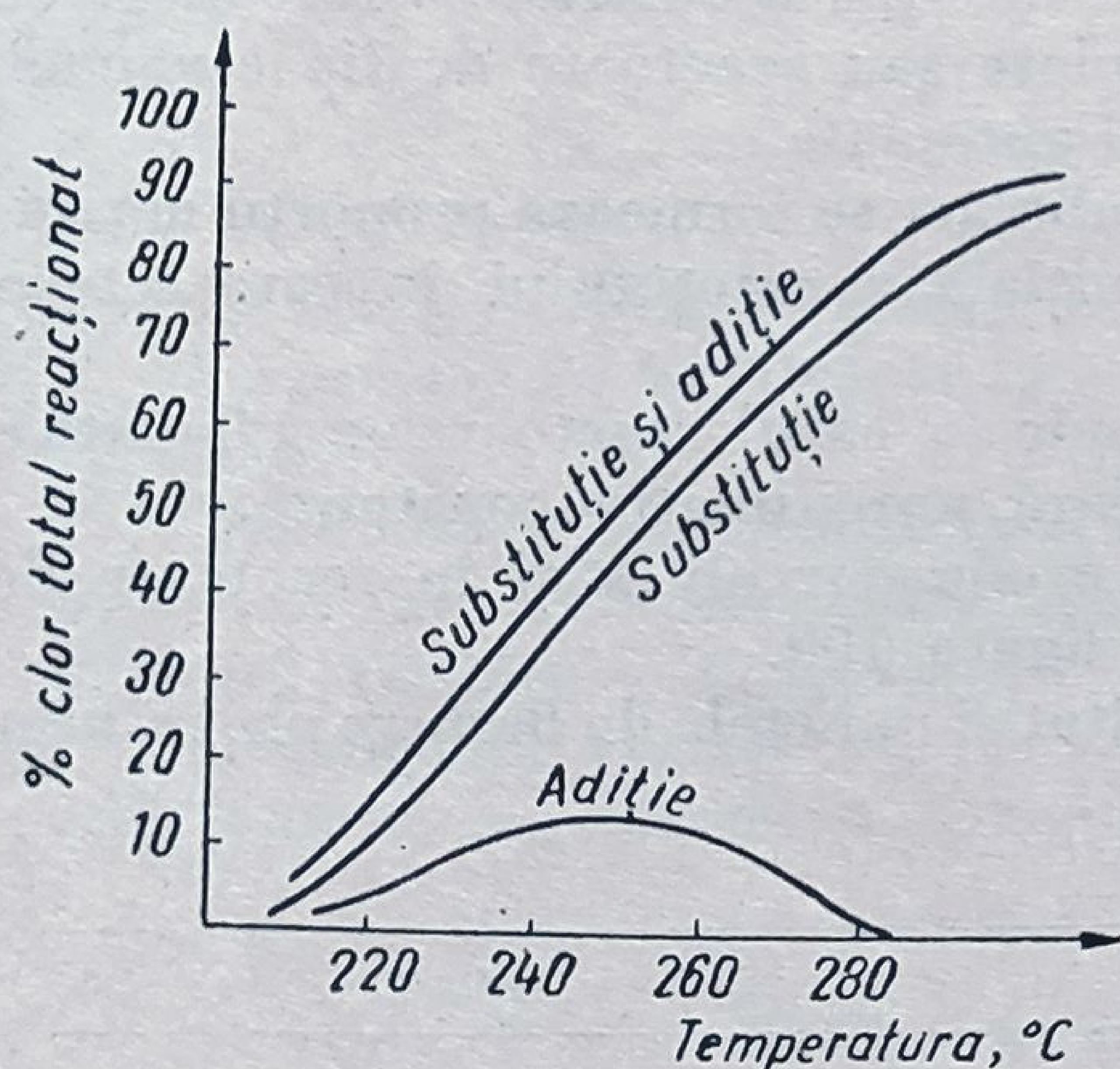


Fig. 99. Variația conversiei în diferiți produși de reacție cu temperatura, la clorurarea unui amesctec de etan-etenă (1/1).

Clorurarea directă a propenei[1] are loc în condiții analoge clorurării directe a etenei și se aplică pe scară industrială, în special pentru fabricarea unui produs de substituție : clorura de alil, folosită ca materie primă la fabricarea glicerinei sintetice.

Substituția directă cu clor a propenei, după reacția $CH_3—CH{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl — CH = CH_2 + HCl$; $\Delta H = — 26$ kcal/mol are loc în fază gazoasă, la 500—510°C, în prezența unui mare exces de propenă (raportul propenă/clor = 5/2) și la timpi de contact mici; mai au loc însă și reacțiile :



$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3—CHCl—CH_2Cl; \quad \Delta H = — 44 \text{ kcal/mol}$$

și



$$CH_2Cl—CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl—CH{=}CHCl + HCl.$$

[1] E. Williams, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., vol. 37 (1941), p. 157; Fairboirn, Cheney, Chermiavsky, Chem. Eng. Progress, vol. 43 (1947), p. 280.

și drept catalizator, clorura ferică (0,015—0,2%). În fază gazoasă s-au întrebuințat drept catalizatori și alte metale (cupru, aluminiu).

Reactoarele trebuie să asigure eliminarea rapidă a căldurii de reacție, de aceea, de cele mai multe ori, sînt multitubulare cu suprafață mare de schimb de căldură și cu recirculația materialului. În ambele procedee se obțin randamente de 90—95% în diclor-etan și 2—7% în produși de substituție (clorură de vinil, diclor-etenă etc.).

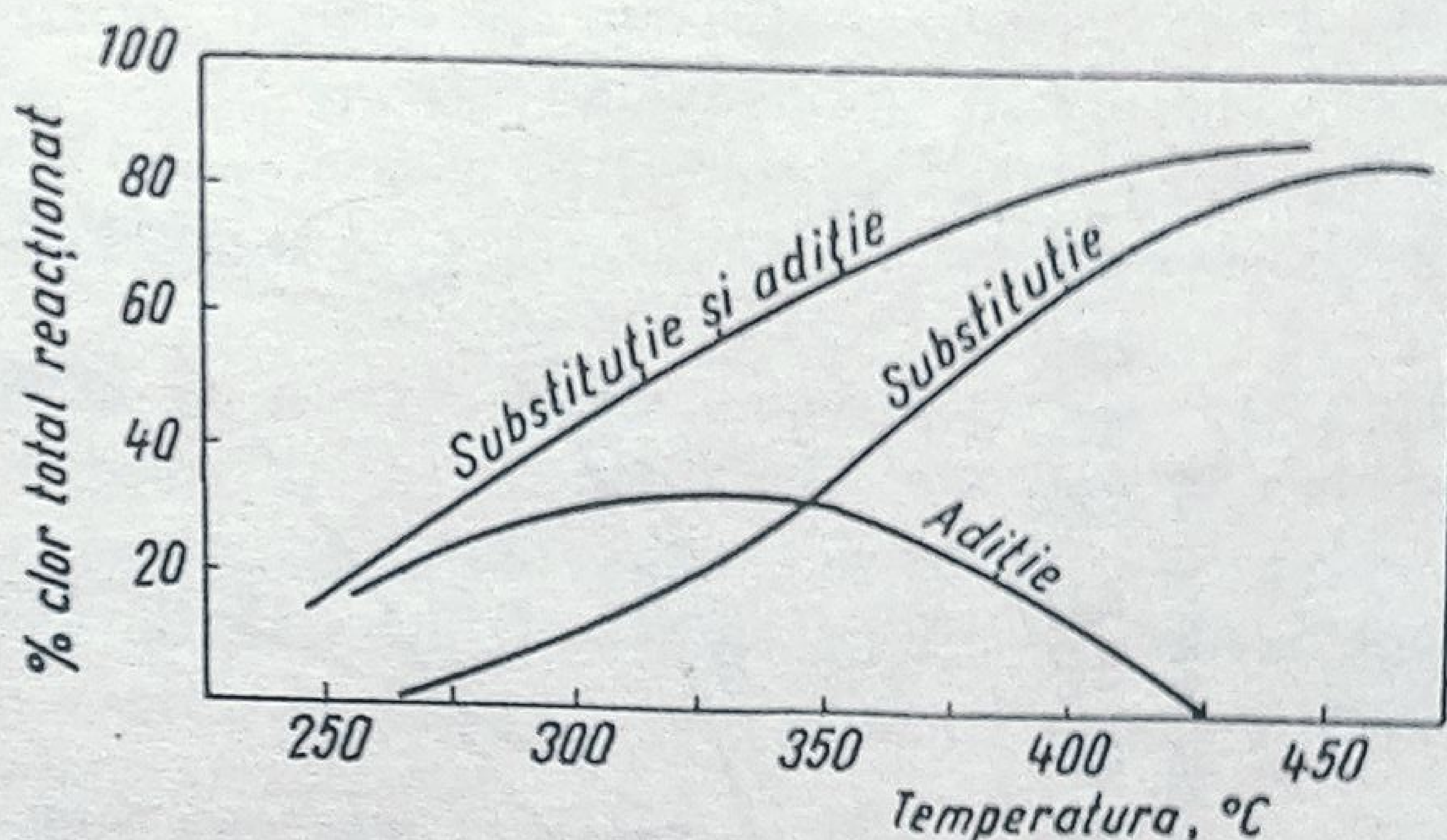


Fig. 98. Variația conversiei în produși de adiție și a conversiei în produși de substituție cu temperatura de clorurare a etenei.

Rezultate interesante s-au obținut la clorurarea amestecurilor de etan-etenă, care se obțin în mod curent la separarea gazelor de la cracarea petrolului. Într-un amestec de etan-etenă (1/1), procentul de clor care reacționează prin adiție este mai redus față de cel obținut în cazul cînd se lucrează cu etenă pură. Se vorbește de o halogenare prin substituție a etanului „indusă“ de etenă. S-au obținut astfel amestecuri conținînd 67—68% clorură de etil. Variația cu temperatura a procentului de clor, care reacționează prin substituție sau prin adiție într-un astfel de amestec, este reprezentată în figura 99.

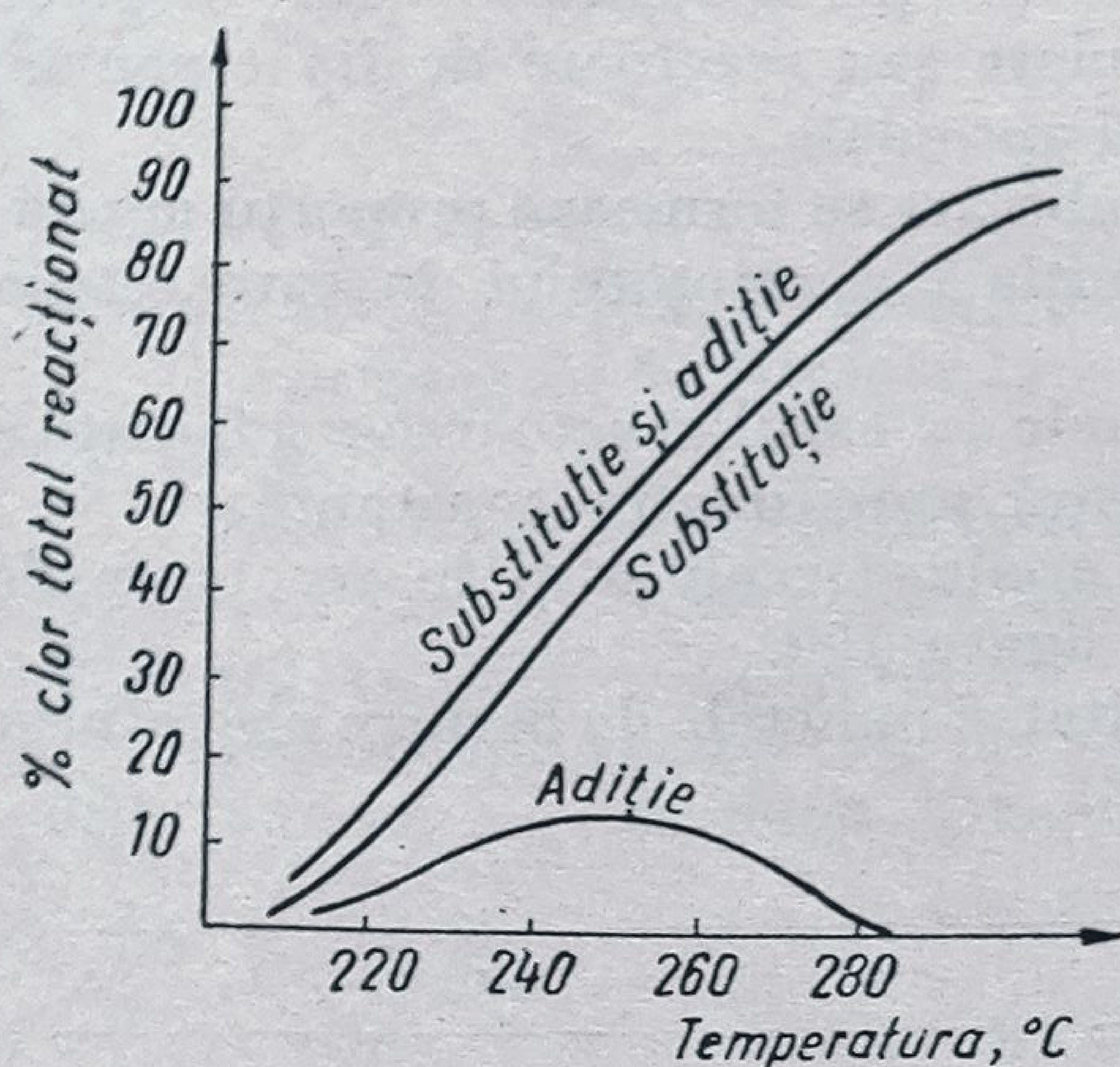
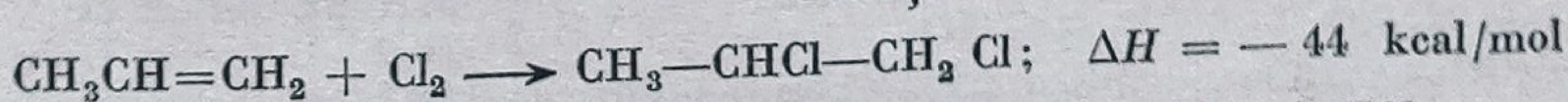


Fig. 99. Variația conversiei în diferiți produși de reacție cu temperatura, la clorurarea unui amesctec de etan-etenă (1/1).

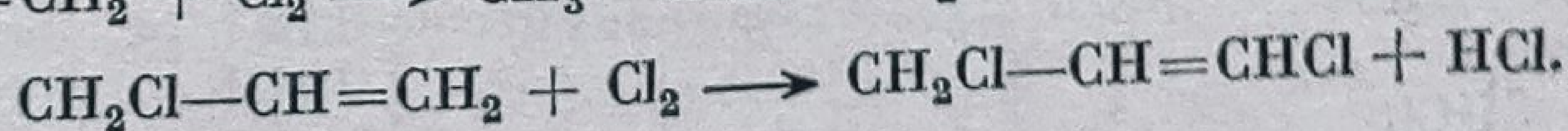
Clorurarea directă a propenei[1] are loc în condiții analoge clorurării directe a etenei și se aplică pe scară industrială, în special pentru fabricarea unui produs de substituție : clorura de alil, folosită ca materie primă la fabricarea glicerinei sintetice.

Substituția directă cu clor a propenei, după reacția $CH_3—CH{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl — CH = CH_2 + HCl$; $\Delta H = —$ 26 kcal/mol are loc în fază gazoasă, la 500—510°C, în prezența unui mare exces de propenă (raportul propenă/clor = 5/2) și la timpi de contact mici; mai au loc însă și reacțiile :



$$CH_3CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_3—CHCl—CH_2\,Cl; \quad \Delta H = -44 \text{ kcal/mol}$$

și



$$CH_2Cl—CH{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl—CH{=}CHCl + HCl.$$

[1] E. Williams, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., vol. 37 (1941), p. 157; Fairboirn, Cheney, Chermiavsky, Chem. Eng. Progress, vol. 43 (1947), p. 280.

Pentru a evita reacții secundare de descompunere, gazele se preîncălzesc separat, înainte de amestecare, la 400°C. Este de asemenea necesar să se lucreze cu propenă pură, întrucît resturile de propan duc la formarea de 1-clor- și 2-clor-propan, greu separabili, prin distilare, de clorura de alil.

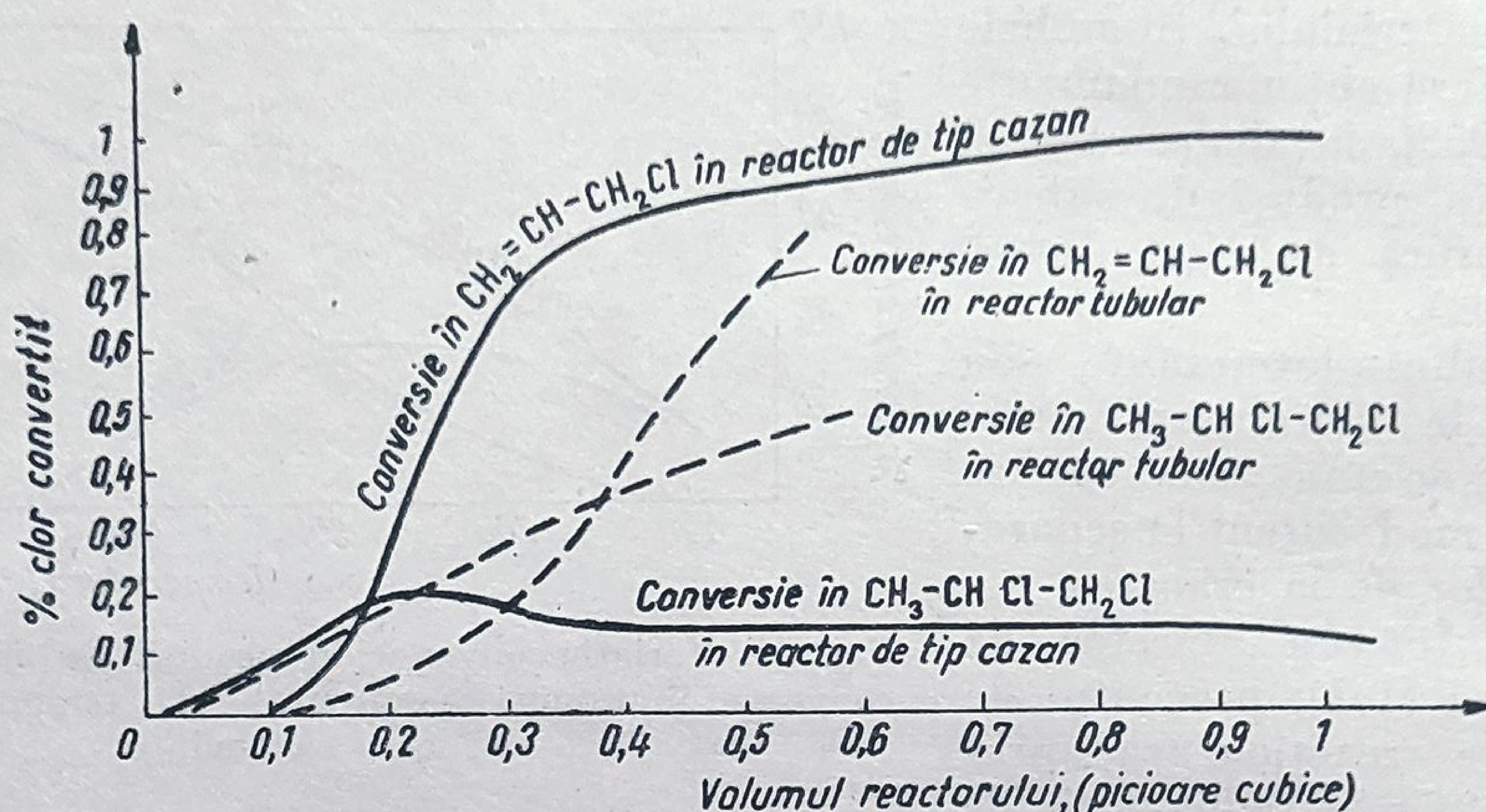


Fig. 100. Distribuția produșilor de clorurare a propenei la 510°C în reactoare adiabatice de tip cazan și de tip tubular.

O problemă dificilă pentru realizarea instalației industriale a fost alegerea tipului de reactor potrivit : reactoare tubulare sau reactoare de tip cazan de reacție în care cele trei dimensiuni au valori apropiate.

Experiența a arătat că în reactoarele tubulare se formează proporții apreciabile de 1-2-diclor-propan în secțiunea inițială a reactorului în care este o temperatură mai joasă.

Inconvenientul acesta este mult mai mic în cazul reactoarelor adiabatice de tip cazan, care pot lucra la temperatură aproximativ constantă.

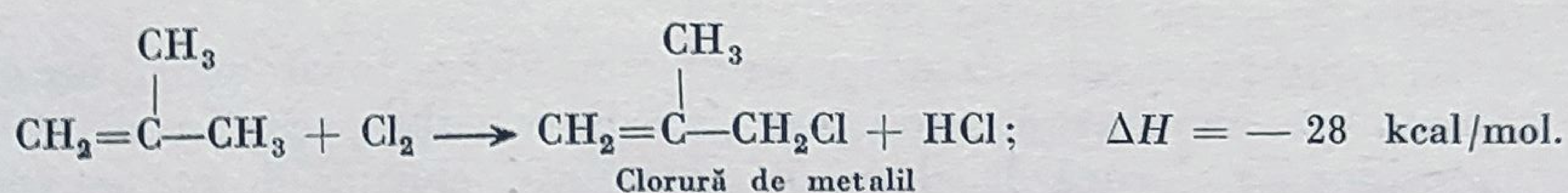
Date comparative pentru distribuția produșilor obținuți în reactoare de aceste tipuri se pot vedea în graficul din figura 100.

Compoziția amestecului de reacție rezultat și punctele de fierbere ale tuturor componenților se văd în tabela următoare :

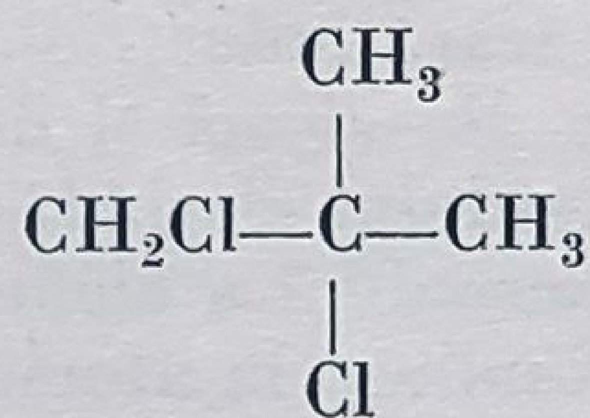
Component	%	p.f., °C
$CH_2 = CH — CH_2Cl$ Clorură de alil	80	44,6
$CH_2 = CCl — CH_3$ 2-clor-propenă	2	22,5
$CHCl = CH — CH_3$ 1-clor-propenă	0,5	32,1 pt. forma cis 36,7 pt. forma trans
$CHCl = CH — CH_2Cl$ 1-3-diclor-propenă	14,5	112,1 pt. forma cis 104,1 pt. forma trans
$CH_2 = CH — CHCl_2$	2	84,4
3-3-diclor-propenă	1	—

Clorura de alil (p.f. 44,6°C) este separată din marele exces de gaze de reacție după absorbția acidului clorhidric în apă, prin absorbția în dizolvanți organici la temperaturi relativ joase (între — 10 și + 10°C). Prin rectificare, se obține clorură de alil, de circa 99,5% puritate. Posibilitățile de preparare a glicerinei din clorură de alil vor fi examinate mai departe, o dată cu reacțiile de adiție ale acidului hipocloros. În literatură se indică randamente de 80—90% în clorură de alil, restul fiind un amestec de di- și triclor-propan, întrebuințat la prepararea rășinilor sintetice (tip tiocol și, în unele cazuri, la fabricarea de clorură de alil prin dehalogenare).

3) *Clorurarea izobutenei*[1] duce la o distribuție neașteptată a produșilor de reacție în raport cu aceea obținută în cazul alchenelor cu catenă normală. Într-adevăr, în cazul izobutenei, raportul dintre vitezele de substituție a clorului (în poziție „alilică"), și vitezele de adiție a lui (la dubla legătură) variază foarte puțin cu temperatura. Se obțin astfel, la temperaturi joase, conversii mari în produși de substituție, după schema :



În fază gazoasă, la 0°C, cu un raport molar $C_4H_8/Cl_2 \sim 1,5$ și la timpi de contact foarte mici (circa 0,0057 s) se obțin randamente de circa 83% în clorură de metalil pe lîngă circa 13% 1-2-diclor-izobutan

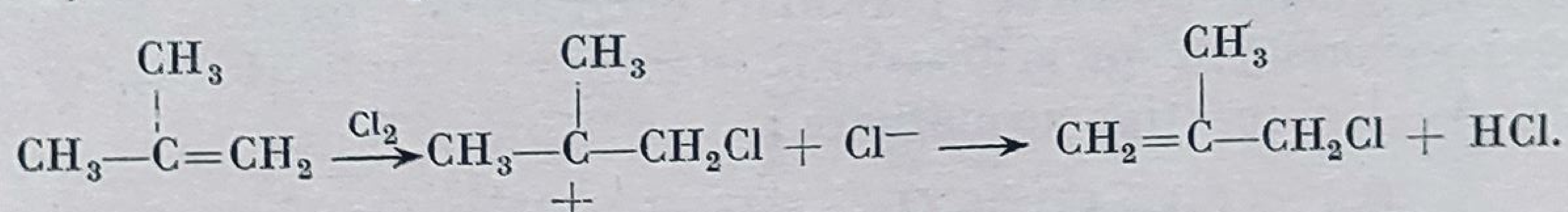


și circa 2,5% clorură de izocrotil : $(CH_3)_2\ C{=}CHCl$.

De asemenea, la 140°C și 14 s timp de contact se obțin circa 82,4% clorură de metalil.

Dacă însă se lucrează în fază lichidă, chiar la —40°C, procentul de clorură de metalil este de numai 34%, formîndu-se proporții mari (circa 31%) de clorură de butil terțiară $(CH_3)_3CCl$.

Mecanismul acestei reacții stabilit cu ajutorul atomilor marcați (C^{14}) este ionic și are loc după schema :



Industrial, se conduce reacția astfel încît acidul clorhidric format să poată fi eliminat foarte repede prin spălare cu apă și să nu poată da, în proporții mari, produși de adiție (clorură de butil terțiar).

Clorura de metalil (p.f. 72°C) are proprietăți chimice foarte asemănătoare clorurii de alil și este întrebuințată, pe scară mică deocamdată, la prepararea unor produși intermediari în industria chimică.

[1] M. Seșukov, Jurnal Fiziceskoi Himii (1883), p. 355; W. Reewe, D. Chobus, C. Prikett. J. Am. Chem. Soc., vol. 74 (1952), p. 5369.

4) *Adiția acidului clorhidric și acidului hipocloros la alchene. Prepararea clorurii de etil din etenă*[1]. Adiția acidului clorhidric la etenă după reacția reversibilă exotermă $CH_2 = CH_2 + HCl \rightleftarrows CH_3 - CH_2Cl$ $\Delta H = -13{,}4$ kcal/mol este favorizată de temperaturi joase. La 500°C, în fază gazoasă, echilibrul este deplasat spre stînga, clorura de etil fiind complet disociată în acid clorhidric și în etenă.

La 200—250°C, pe catalizatorul de clorură de bismut, s-au obținut randamente, față de etenă, de 60—70% clorură de etil. Este necesar să se lucreze cu reactanți anhidri și în prezența unui exces de acid clorhidric (1,5—2,5 moli).

Randamente mai bune (88—90%) se obțin în fază lichidă la temperaturi joase (—30°C), în prezență de clorură de aluminiu.

În practică, se barbotează la —30°C un amestec de etenă și de acid clorhidric (se ia un exces de 1/10 moli acid clorhidric) printr-o suspensie de clorură de aluminiu (0,5%) în clorură de etil dintr-o operație precedentă.

Etena este uscată, în prealabil, prin răcire la —30°C, iar acidul clorhidric, prin barbotare în acid sulfuric concentrat.

În aceste condiții, reacția de adiție are loc cu viteze foarte mari, iar clorura de etil formată este evacuată în mod continuu din vasul de reacție; după decantarea suspensiilor de clorură de aluminiu antrenate, clorura de etil se spală cu apă și alcalii și se rectifică sub presiune (p.f. 13°C).

La temperaturi mai joase (—70, —80°C) se obțin randamente de circa 95%. În cazul cînd se dispune de etenă, acest procedeu de fabricație a clorurii de etil se aplică pe scară industrială mare și este mult mai avantajos decît procedeul de fabricație din alcool și din acid clorhidric.

Adiția acidului clorhidric la olefine are loc cu atît mai ușor, cu cît crește greutatea moleculară a olefinei, și se face după regula lui V. V. Markovnikov, halogenul fixîndu-se la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen:



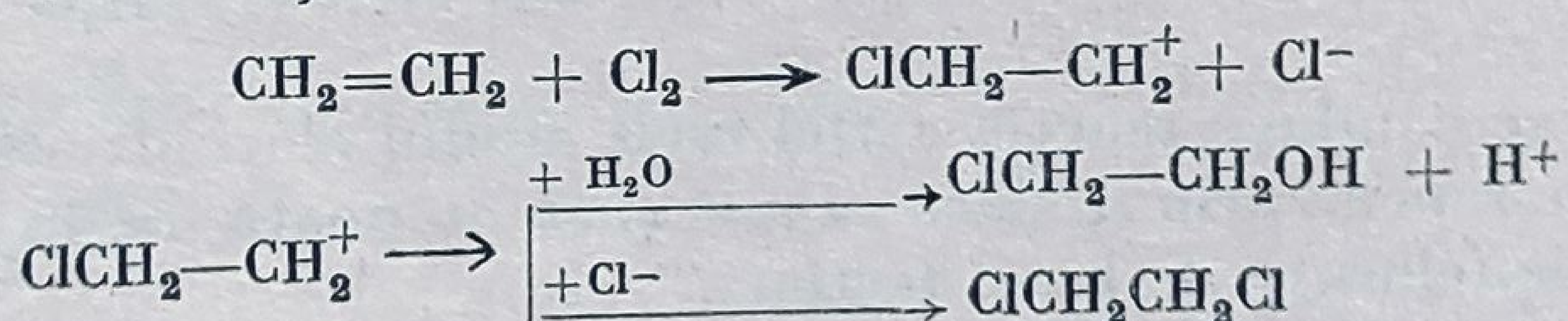
$$R—CH=CH_2 + HCl \longrightarrow R—CHCl—CH_3.$$

Se obține astfel, prin adiția acidului clorhidric la propenă, clorura de izopropil $(CH_3)_2CHCl$, iar prin adiția la izobutenă, clorura de izobutil $(CH_3)_3CCl$.

Fabricarea clorurii de etil prin clorurarea directă a etanului este teoretic mai avantajoasă din punct de vedere economic, însă pînă în momentul de față nu se cunosc date asupra aplicării ei industriale.

Prepararea etilen-clorhidrinei. Adiția acidului hipocloros la dubla legătură are loc în fază apoasă, cu viteze mai mari decît adiția clorului. Reacția se face barbotînd clor și etenă în apă la 40—50°C, în prezența sau în absența catalizatorilor (CuCl). Au loc reacțiile următoare:

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2—CH_2^+ + Cl^-$$



$$ClCH_2—CH_2^+ \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{+H_2O} ClCH_2—CH_2OH + H^+ \\ \xrightarrow{+Cl^-} ClCH_2CH_2Cl \end{cases}$$

Reacția este ușor exotermă; pentru a evita formarea unor procente prea mari de diclor-etan, se evită concentrații locale de clor și se conduce operația astfel, încît să nu se depășească în mediul de reacție concentrații de etilen-

[1] Thodos, Ind. Engng. Chem. 413 (1958).

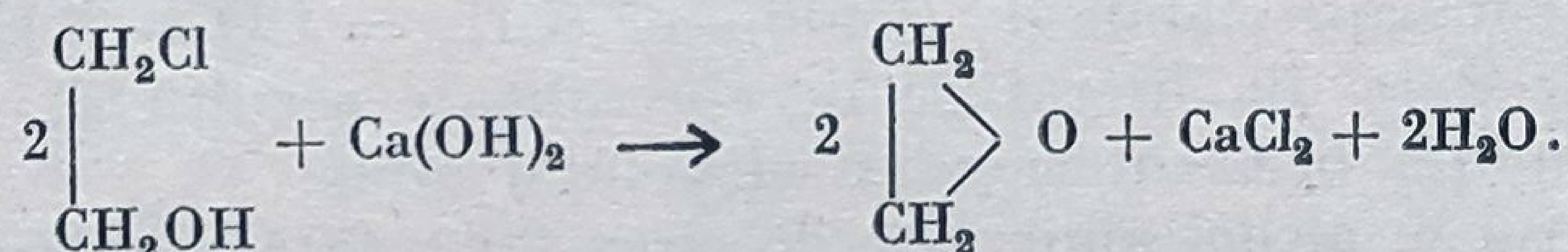
clorhidrină mai mari decît 4—5%. Se lucrează cu un exces de etenă de circa 6—8%.

În instalațiile industriale se lucrează continuu în turnuri de reacție cu înălțimea de 10—12 m și cu diametrul de 1,5—2 m, căptușite cu cauciuc, în care se barbotează pe la partea inferioară clor și, puțin mai sus, etenă; soluția de clorhidrină (4—5%) formată este evacuată în mod continuu pe la partea superioară. În unele procedee se preconizează dizolvarea etenei în apă sub presiuni mari (200 at) sau în prezență de emulgatori și apoi amestecarea cu clor, pentru a evita formarea de diclor-etan, prin reacție directă în fază gazoasă cu etena nedizolvată.

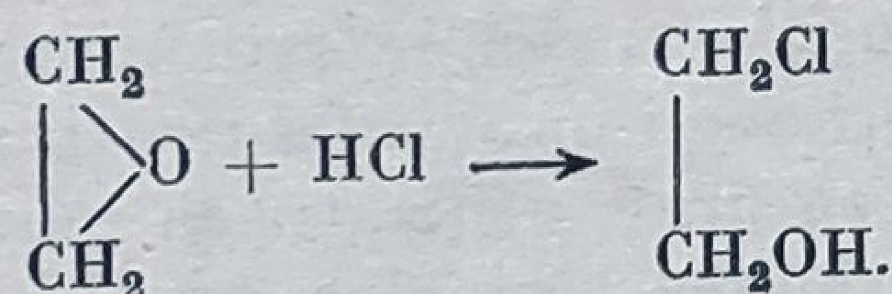
Instalațiile industriale cunoscute lucrează însă la presiune atmosferică; în condițiile indicate mai înainte se obține ca produs secundar diclor-etan în proporție de 5—10%. În același timp se mai formează și diclor-etil-eter ($ClCH_2$—CH_2—O—CH_2—CH_2Cl). Ambele aceste produse sînt valorificate la fabricarea rășinilor sintetice (tiocol).

Separarea etilen-clorhidrinei (p.f. 132°C), din soluțiile diluate (5%) obținute este foarte dificilă, întrucît cu apa formează un azeotrop care conține numai 42,5% clorhidrină, avînd punctul de fierbere 97,8°C.

Separarea etilen-clorhidrinei din acest azeotrop prin tratare cu agenți de deshidratare sau prin distilare azeotropă cu benzen este foarte dificilă. Pe scară industrială este mai practic să se treacă etilen-clorhidrina din soluții diluate în etilen-oxid prin tratare cu lapte de var (10—12% CaO), la 90—95°C, după reacția:



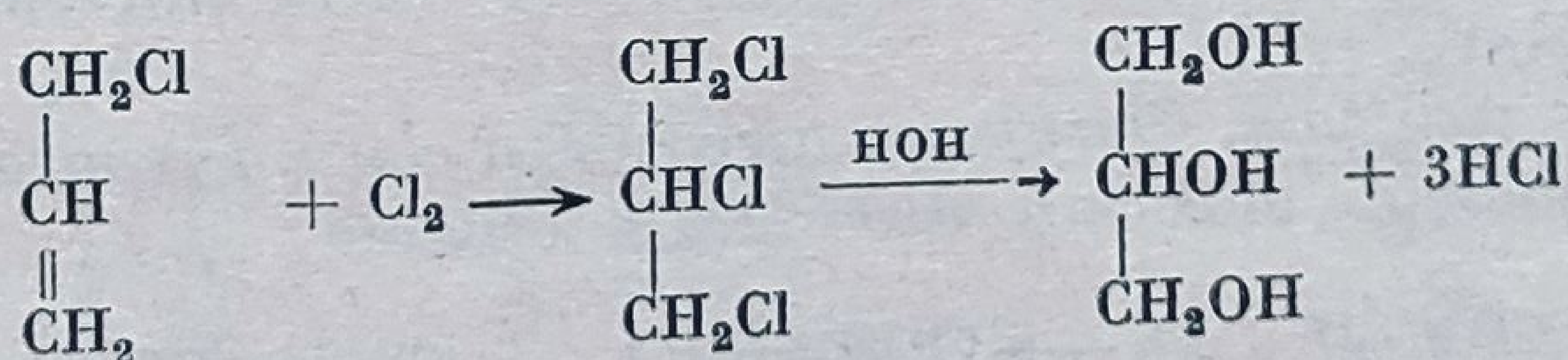
Oxidul de etilenă (p. f. 12,5°C) degajat, condensat și rectificat poate fi apoi tratat cu acid clorhidric, obținîndu-se etilen-clorhidrină pură:



De altfel, cea mai mare parte din etilen-clorhidrină servește la prepararea oxidului de etilenă care are multiple întrebuințări (capitolul „Oxidare") și numai cantități mici sînt întrebuințate ca atare.

Glicerina din clorura de alil[1] se poate obține pe următoarele căi:

a) Clorurarea prin adiție pînă la triclor-propan și hidroliza acestuia:

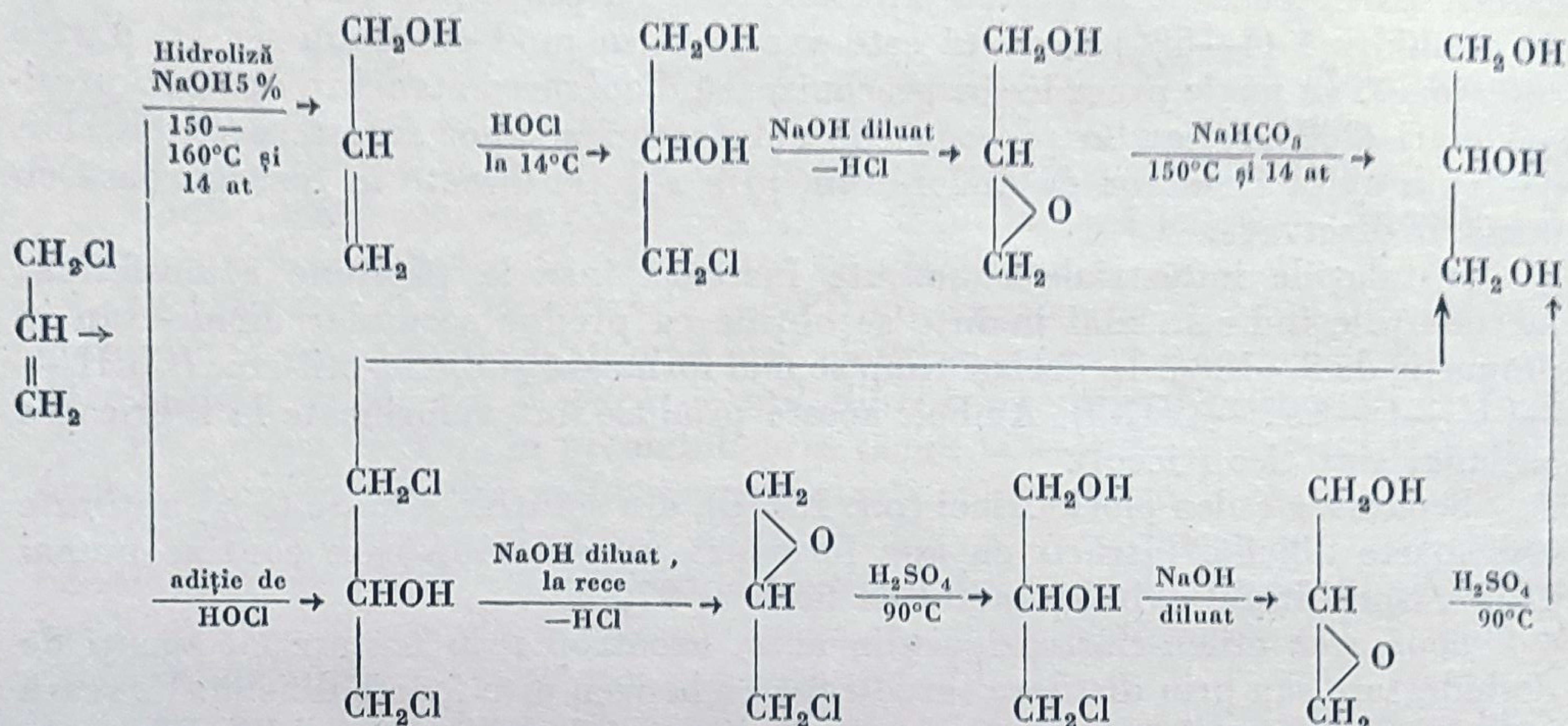


Hidroliza triclor-propanului este însă dificilă.

[1] E. Williams, *loc. cit.*

b) Hidroliza clorurii de alil în alcool alilic, adiția de acid hipocloros la acesta și hidroliza clorhidrinei obținute.

c) Adiția de acid hipocloros direct la clorura de alil și hidroliza diclorhidrinei obținute. Aceste din urmă posibilități (*b* și *c*) sînt reprezentate în schema următoare :



Se observă că hidroliza clorhidrinelor obținute se poate face în mai multe trepte, prin intermediul epoxizilor sau, în cazul diclorhidrinei, direct. Se obțin totdeauna procente apreciabile de (dialil-eter ($CH_2 = CH - CH_2)_2O$).

După unele date din literatura de specialitate rezultă că cele mai bune randamente se obțin prin intermediul alcoolului alilic.

Randamentul în alcool alilic este de circa 80% față de clorura de alil, iar randamentul în glicerină față de alcoolul alilic este de același ordin de mărime.

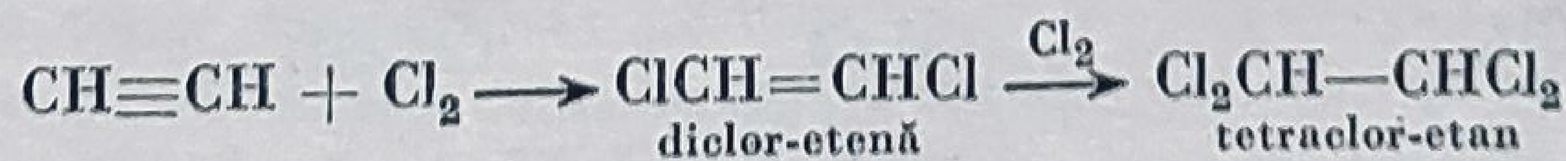
O schemă de circulație a materialelor cuprinzînd atît fabricarea clorurii de alil cît și etapele enumerate mai înainte este dată de figura 101.

O mare parte din produșii etapelor intermediare din această fabricație pot fi întrebuințați ca materie primă și în alte fabricații : de exemplu, alcoolul alilic la fabricare unor esteri nesaturați utilizați ca monomeri la fabricarea unor lacuri, epiclorhidrina la fabricarea rășinelor epoxi etc.

Perspectivele de aplicații în viitor ale schemei de fabricație discutate mai înainte sînt funcție de dezvoltarea procedeului de hidroxilare directă cu apă oxigenată a alcoolului alilic în glicerină, în prezența acidului wolframic drept catalizator, menționat în cadrul proceselor de oxidare[1].

Consumul de glicerină este în continuă creștere și va necesita asigurarea unei producții din ce în ce mai mari, fără a se mai utiliza materiile prime necesare industriei alimentare.

5) *Clorurarea acetilenei. Clorurarea directă (cu clor). Prepararea triclor-etenei.* Conducerea reacțiilor de clorurare directă a acetilenei



$$CH{\equiv}CH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{diclor-etenă}}{ClCH{=}CHCl} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{tetraclor-etan}}{Cl_2CH{-}CHCl_2}$$

este dificilă, datorită riscurilor de explozie.

[1] XX. Chem. Weck, 78. 44 (1956) Petroleum Refiner, vol. 84 (1955), p. 160.

Fig. 101. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de fabricare a glicerinei din clorură de alil.

Pentru a reduce aceste riscuri, se face reacția prin barbotare a acetilenei și a clorului la 80—120°C într-un dizolvant (tetraclor-etan) care este continuu recirculat. Se lucrează, de asemenea, în prezență de catalizator de fier. Procedeele mai vechi, în care se utilizează reactoare cu umplutură de materiale solide inerte (nisip, kiselgur), nu au dat rezultate.

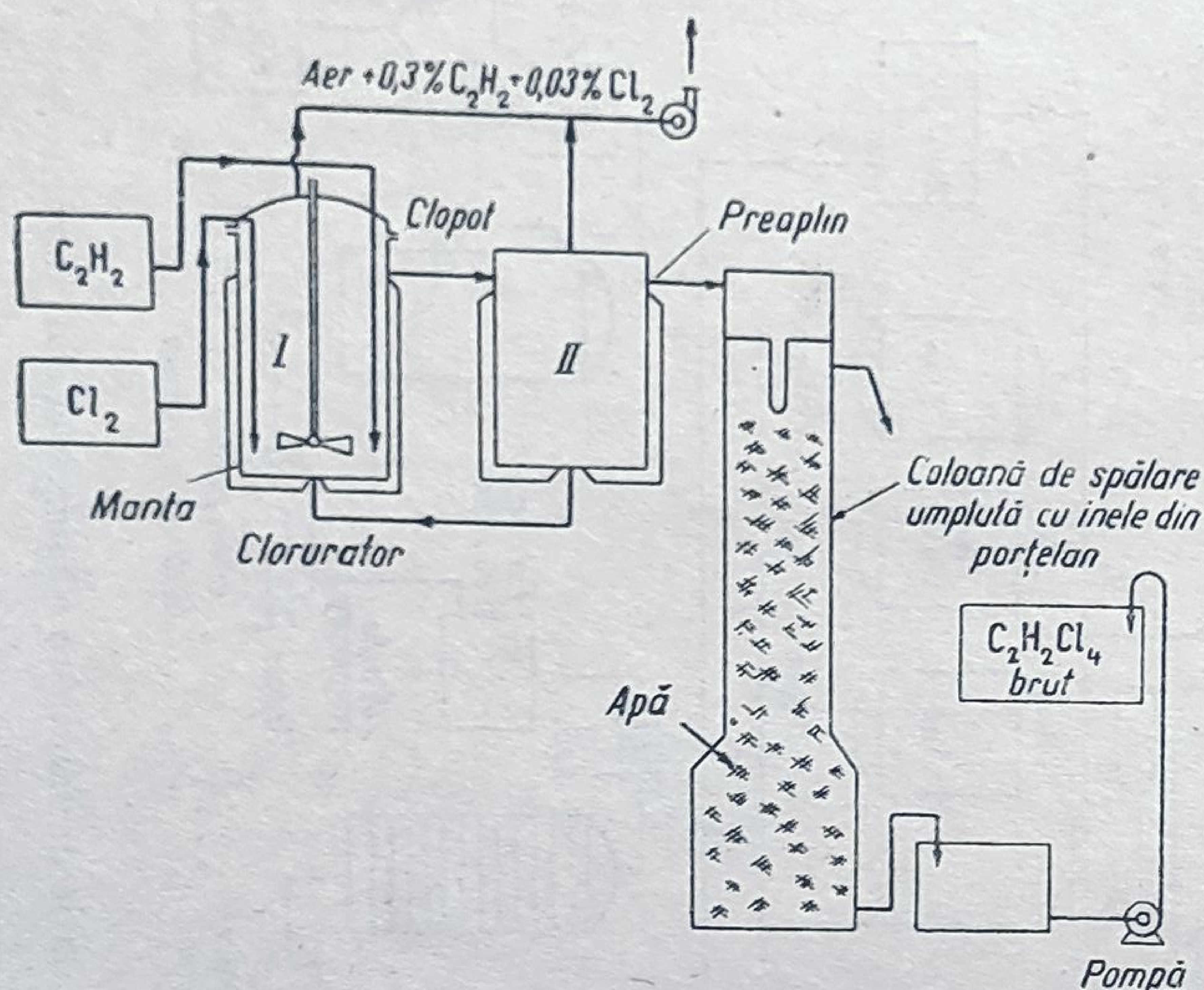


Fig. 102. Schema de principiu a unei instalații de clorurare a acetilenei.

În instalațiile recente (fig. 102), se trece amestecul de gaze printr-un sistem de două vase de fontă, cu înălțimea de 6—7 m și diametrul 0,8—0,9 m, conexate ca în figură.

Acetilena și clorul barbotează sub un clopot așezat în primul vas, plin cu tetraclor-etan dintr-o operație precedentă. Lichidul este agitat puternic și recirculat continuu printr-un „preaplin" în al doilea vas, din care se evacuează continuu produsul format. Acesta urmează apoi circuitul din figură. Ambele vase sînt prevăzute cu discuri de explozie confecționate din plumb.

Tetraclor-etanul (p.f. 130°C) astfel obținut este utilizat în parte ca dizolvant (pentru polimerii clorurii de vinil, de exemplu) și în parte la fabricarea triclor-etenei, prin dehalogenare cu lapte de var (10%) la 100°C, după reacția :

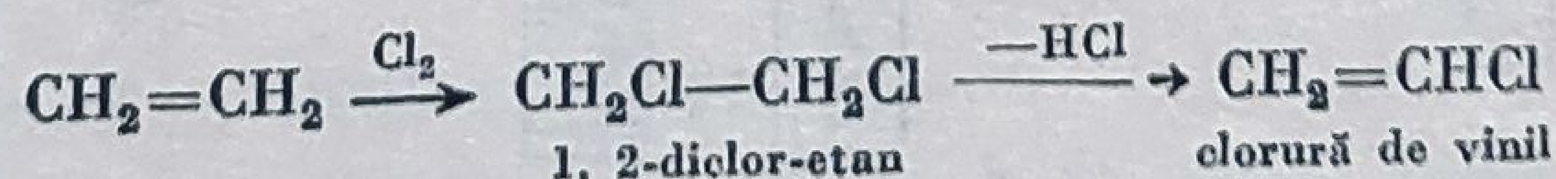


$$2Cl_2CH—CHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CHCl{=}CCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Dehalogenarea tetraclor-etanului în triclor-etenă poate fi făcută și în prezență de baze organice cu azot (chinolină, piperidină), la 160°C, în prezență de clor (inițiator de dehalogenare), la 300-350°C, sau în prezență de brom, la 600°C.

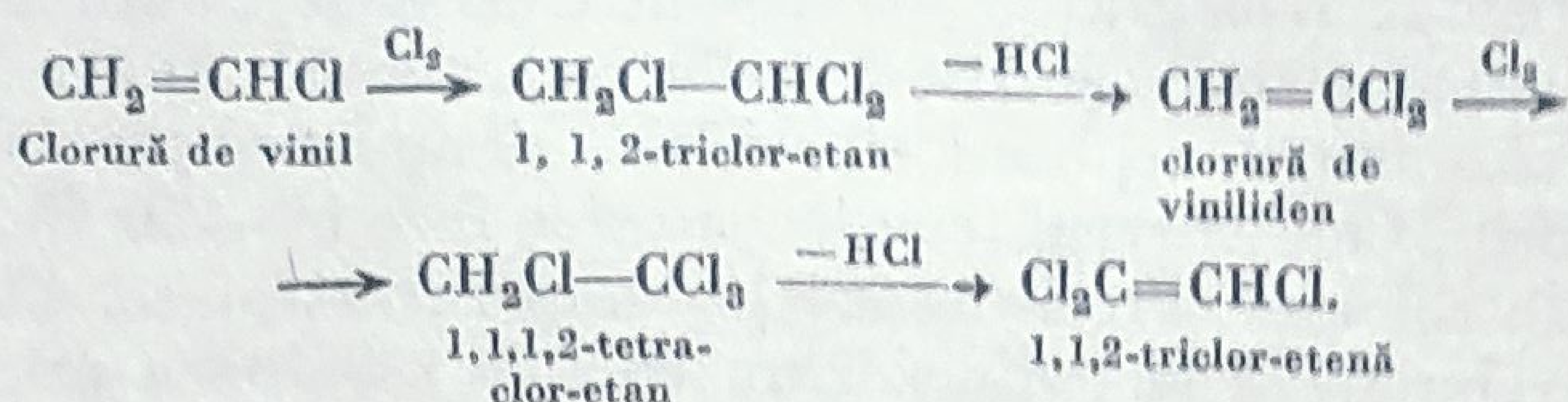
Triclor-etena (p.f. 87,2°C) este întrebuințată mult ca dizolvant pentru grăsimi și, în ultimul timp, la fabricarea unor copolimeri cu cloropren, care par să constituie cauciucuri sintetice de o calitate deosebită.

Triclor-etena se poate prepara și din etenă, prin următoarea succesiune de reacții :



$$\underset{}{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{1, 2-diclor-etan}}{CH_2Cl—CH_2Cl} \xrightarrow{-HCl} \underset{\text{clorură de vinil}}{CH_2{=}CHCl}$$

şi apoi



Din această schemă rezultă că pentru a prepara 1 mol de triclor-etenă din acetilenă sînt necesari patru atomi de clor, pe cînd pentru a prepara 1 mol de triclor-etenă din etenă sînt necesari şase atomi de clor.

6) *Adiţia acidului clorhidric la acetilenă. Fabricarea clorurii de vinil* [1]. Reacţia exotermă de adiţie a acidului clorhidric la acetilenă



poate avea loc atît în fază lichidă cît şi în fază gazoasă.

În fază lichidă, se barbotează acetilena printr-o soluţie concentrată de clorură cuproasă în acid clorhidric concentrat, la 90°C.

Pe scară industrială se aplică însă procedeul de adiţie în fază gazoasă, care constă în a trece, la 160—180°C, acetilenă şi acid clorhidric (în raportul molar 1,1/1) perfect uscate peste un catalizator format din clorură mercurică depusă pe cărbune activ sau din clorură de bariu (în acest din urmă caz se lucrează la 180—200°C).

Reacţia trebuie făcută în absenţa completă a oxigenului, de aceea, înainte de a porni cataliza, se „spală" toată instalaţia cu azot.

Pentru a evita creşteri prea mari de temperatură (datorită reacţiei exoterme), se lucrează în reactoare multitubulare de oţel (cîteva sute de ţevi), încălzite sau răcite exterior prin circulaţie de lichid. Timpul de contact calculat pentru amestecul de gaze la 0°C şi 760 mm este în jurul a 200—300 s.

În figura 103 este reprezentată schema mult simplificată a circulaţiei materialelor într-o instalaţie industrială de clorură de vinil.

Alimentarea cu acid clorhidric gazos se face direct de la o instalaţie de sinteză, tolerîndu-se un conţinut în hidrogen de 2%; alimentarea cu acetilenă

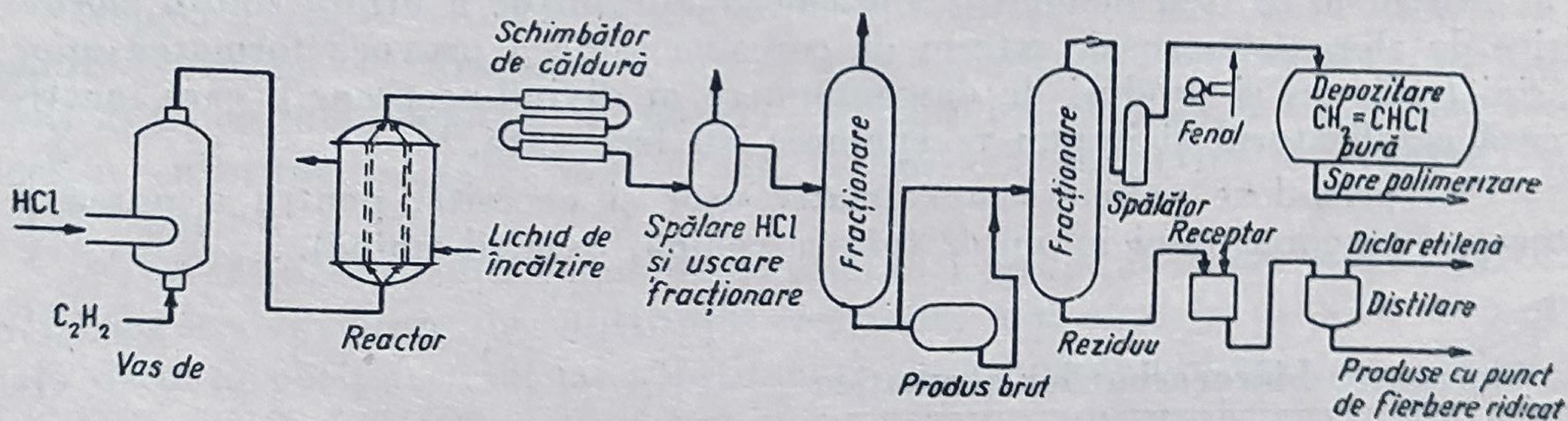
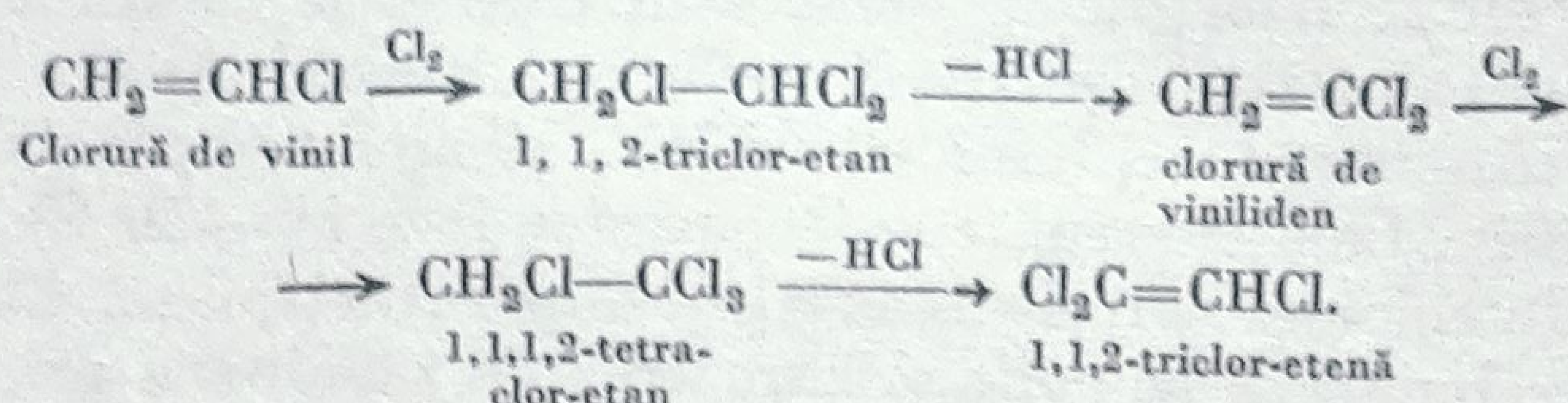


Fig. 103. Schema de principiu a unei instalaţii pentru fabricarea clorurii de vinil.

se face de la un gazometru, după care acetilena este supusă unei purificări prin spălare cu o soluţie sulfurică de bicromat (v. cap. „Acetilenă"); aceasta din urmă nu este reprezentată în schemă.

[1] N o k o v a, J. Chem. Soc. Japan Sect., Chimie pură (1952), p. 73;
H. G i b e l l o. *Clorura de vinil şi polimerii săi.* Dunod, Paris (1959).

și apoi



$$CH_2{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl{-}CHCl_2 \xrightarrow{-HCl} CH_2{=}CCl_2 \xrightarrow{Cl_2}$$

Clorură de vinil; 1, 1, 2-triclor-etan; clorură de viniliden

$$\longrightarrow CH_2Cl{-}CCl_3 \xrightarrow{-HCl} Cl_2C{=}CHCl.$$

1,1,1,2-tetra-clor-etan; 1,1,2-triclor-etenă

Din această schemă rezultă că pentru a prepara 1 mol de triclor-etenă din acetilenă sînt necesari patru atomi de clor, pe cînd pentru a prepara 1 mol de triclor-etenă din etenă sînt necesari șase atomi de clor.

6) *Adiția acidului clorhidric la acetilenă. Fabricarea clorurii de vinil* [1]. Reacția exotermă de adiție a acidului clorhidric la acetilenă



$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow CH_2{=}CHCl \qquad \Delta H = -36 \text{ kcal/mol}$$

poate avea loc atît în fază lichidă cît și în fază gazoasă.

În fază lichidă, se barbotează acetilena printr-o soluție concentrată de clorură cuproasă în acid clorhidric concentrat, la 90°C.

Pe scară industrială se aplică însă procedeul de adiție în fază gazoasă, care constă în a trece, la 160—180°C, acetilenă și acid clorhidric (în raportul molar 1,1/1) perfect uscate peste un catalizator format din clorură mercurică depusă pe cărbune activ sau din clorură de bariu (în acest din urmă caz se lucrează la 180—200°C).

Reacția trebuie făcută în absența completă a oxigenului, de aceea, înainte de a porni cataliza, se „spală“ toată instalația cu azot.

Pentru a evita creșteri prea mari de temperatură (datorită reacției exoterme), se lucrează în reactoare multitubulare de oțel (cîteva sute de țevi), încălzite sau răcite exterior prin circulație de lichid. Timpul de contact calculat pentru amestecul de gaze la 0°C și 760 mm este în jurul a 200—300 s.

În figura 103 este reprezentată schema mult simplificată a circulației materialelor într-o instalație industrială de clorură de vinil.

Alimentarea cu acid clorhidric gazos se face direct de la o instalație de sinteză, tolerîndu-se un conținut în hidrogen de 2%; alimentarea cu acetilenă

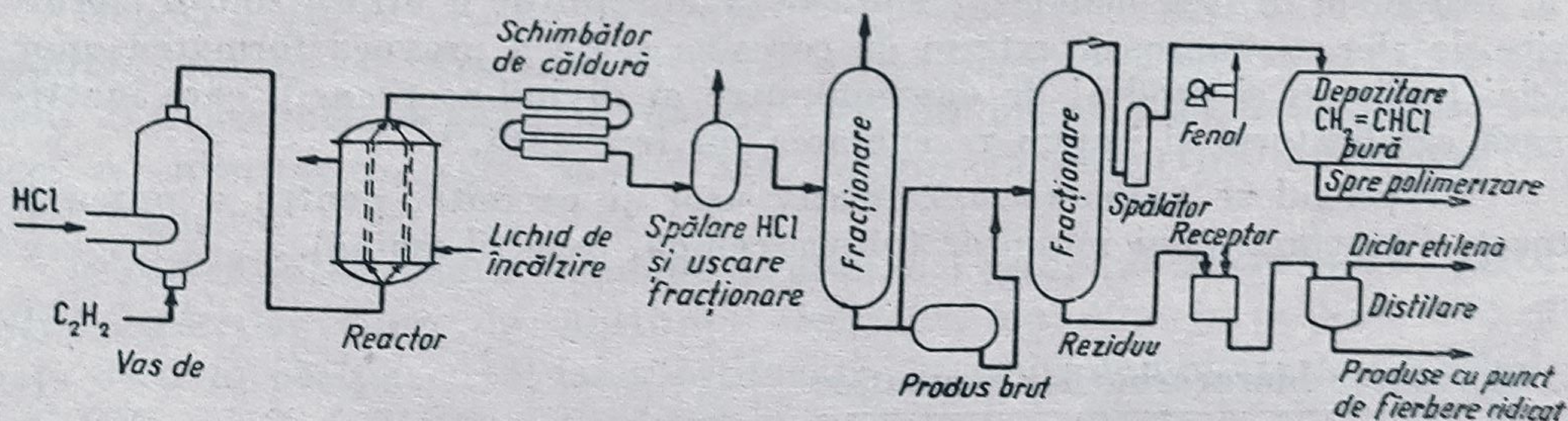


Fig. 103. Schema de principiu a unei instalații pentru fabricarea clorurii de vinil.

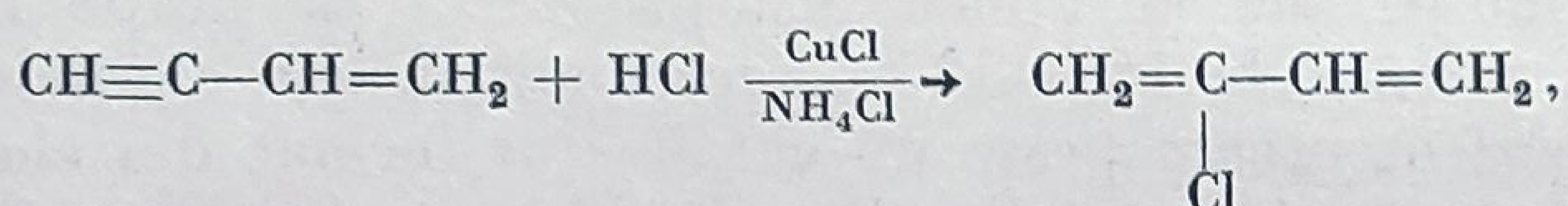
se face de la un gazometru, după care acetilena este supusă unei purificări prin spălare cu o soluție sulfurică de bicromat (v. cap. „Acetilenă“); aceasta din urmă nu este reprezentată în schemă.

[1] N o k o v a, J. Chem. Soc. Japan Sect., Chimie pură (1952), p. 73; H. G i b e l l o. *Clorura de vinil și polimerii săi.* Dunod, Paris (1959).

Gazele de reacție (clorură de vinil, acid clorhidric, acetilenă, diclor-etan, clorură de etiliden) sînt răcite și trecute printr-un turn de spălare cu apă caldă (70°C), pentru eliminarea acidului clorhidric, și apoi uscate într-un turn cu hidroxid de potasiu. Condensatul (condensarea se face la —30°C) este fracționat într-un sistem de coloane care lucrează la temperaturi joase. Clorura de vinil (p.f. 13,4°C) întrebuințată la polimerizare trebuie să aibă o puritate de minimum 99,5% și să nu conțină acetilenă și aer inclus; de aceea se depozitează și se manipulează sub presiune de azot. Stocajul se face în rezervoare de oțel, menținute la temperaturi joase (—25°C) sau rezistente la 10 at (presiunea de vapori a clorurii de vinil la 20°C este de 3,5—4 at).

Întrebuințări. Clorura de vinil este întrebuințată pe scară foarte mare la fabricarea clorurii de polivinil, a copolimerilor cu acetat de vinil, a clorurii de viniliden (v. cap. „Materiale plastice") și, în mai mică măsură, la fabricarea clor-acetaldehidei.

Adiția acidului clorhidric la vinil-acetilenă, prin care se obține 2-clor-butadienă *(cloropren)* după reacția



$$CH\equiv C-CH=CH_2 + HCl \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} CH_2=C(Cl)-CH=CH_2,$$

este aplicată industrial pe scară mare, datorită importanței acestui compus la fabricarea cauciucului sintetic: „policloropren" (v. cap. „Polimeri").

Reacția se poate face în fază lichidă, prin amestecare la 30°C timp de cîteva ore a 50 părți vinil-acetilenă (p.f. 0°C), 175 părți acid clorhidric concentrat ($d = 1{,}19$), 25 părți CuCl, 10 părți NH_4Cl.

Separarea cloroprenului format (p.f. 59,4°C) se face prin antrenare cu vapori în vid, urmată de condensare și de rectificare.

Cloroprenul se poate prepara și prin adiția acidului clorhidric la vinil-acetilenă în fază gazoasă, în condiții foarte asemănătoare cu acelea de la prepararea clorurii de vinil.

Procedeul în fază lichidă prezintă dezavantajul de a utiliza soluții clorhidrice de clorură cuproasă extrem de corosive și de a provoca formarea unor rășini (polimeri și produși de descompunere ai divinil-acetilenei), care inactivează catalizatorul și impun regenerarea lui frecventă.

Cloroprenul se polimerizează relativ ușor și necesită, pentru a putea fi stocat, adăugarea unui inhibitor (pirocatechină, β-naftil-amină).

e. Clorurarea hidrocarburilor aromatice

Considerații generale. S-a arătat mai înainte că hidrocarburile aromatice pot da, prin clorurare în anumite condiții de lucru, fie produși de substituție în nucleu sau în catenele laterale, fie produși de adiție.

Toate aceste tipuri de reacții sînt exoterme și realizabile termodinamic pe un interval larg de temperaturi. În medie, în cazul reacțiilor de clorurare prin substituție, se degajează circa 22 kcal/mol pe cînd în cazul reacțiilor de clorurare prin adiție se degajează circa 33 kcal/mol.

În condiții de reacție care favorizează un mecanism prin radicali liberi intermediari — în fază gazoasă la temperaturi ridicate, în prezența radiațiilor luminoase sau a promotorilor — viteza reacțiilor de clorurare prin substituție în catenele laterale este mai mare decît viteza reacțiilor de substituție în nucleu.

La temperaturi apropiate de cea ambiantă, în fază lichidă, în prezența promotorilor, viteza reacțiilor radicalice de adiție a clorului la nucleul aromatic este, în cazul benzenului, suficient de mare pentru a face posibilă aplicarea industrială a reacției.

În condiții de reacții ionice (în fază lichidă, în prezența catalizatorilor electrofili $AlCl_3$, $FeCl_3$, în sistem omogen sau eterogen, sau în prezența solvenților polari), viteza reacțiilor de substituție este mare și determină, practic, numai formarea de produși de substituție.

Viteza reacțiilor de clorurare prin substituție electrofilă a hidrocarburilor aromatice este cu atît mai mare, cu cît există un număr mai mare de grupe alchilice substituite în nucleu sau un număr mai mare de cicluri aromatice condensate. Energia de activare pentru reacția de formare a monoclor-benzenului (din benzen și clor) este de circa 12,8 kcal/mol, pentru reacția de formare a monoclornaftalinei (din naftalină și clor) de circa 7,5 kcal/mol, iar pentru reacția de substituție a clorului în pentametil-benzen (cu formare de clorpentametil-benzen) este cu mult mai mică; de alt ordin de mărime decît în cazul benzenului.

Pentru reacțiile de halogenare prin mecanismul substituției electrofile s-a stabilit de altfel o corelație clară între viteza de reacție și caracterul mai mult sau mai puțin bazic al hidrocarburilor aromatice, caracter determinat de numărul substituenților alchilici.

Viteza reacțiilor de substituție cu clor în nucleu a monoalchil-benzenilor este, în anumite condiții, de circa 100 pînă la 500 de ori mai mare decît viteza reacției de clorurare a benzenului în aceleași condiții[1] și poate fi reprezentată prin ecuații cinetice de ordinul II.

Raportul dintre vitezele reacțiilor de substituție electrofilă a clorului în pozițiile orto, meta, para ale derivaților monosubstituiți (alchilici sau funcționali) ai benzenului depinde de natura efectelor inductiv și de conjugare ale acestor substituenți, care măresc sau micșorează densitățile electronice în aceste poziții.

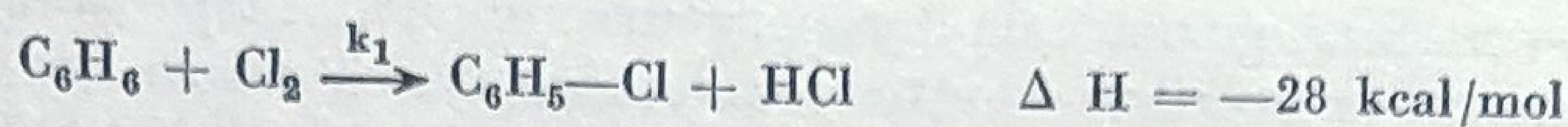
Se știe că substituenții denumiți de ordinul I (grupe alchilice, halogeni, HO, NH_2) determină viteze de substituție electrofilă mai mari în pozițiile orto și para decît în poziția meta, iar substituenții denumiți de ordinul II ($—SO_3H$, $—COOH$, $—NO_2$, $—CHO$, $—CN$) determină viteze de substituție electrofilă mai mari în pozițiile meta decît în pozițiile orto și para.

În sfîrșit, viteza reacțiilor de substituție electrofilă a clorului în nucleul benzenic — în fază lichidă, la 55°C — scade cu numărul atomilor de clor substituiți în nucleu.

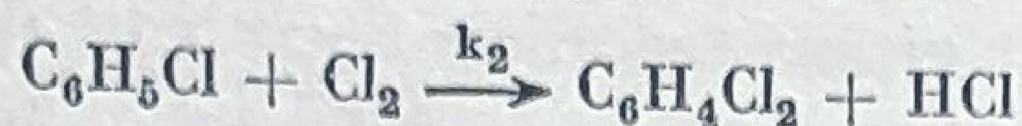
---

[1] P. Robertson, P. De la Mare, W. Johnston, J. Chem. Soc. (1943), p. 279.

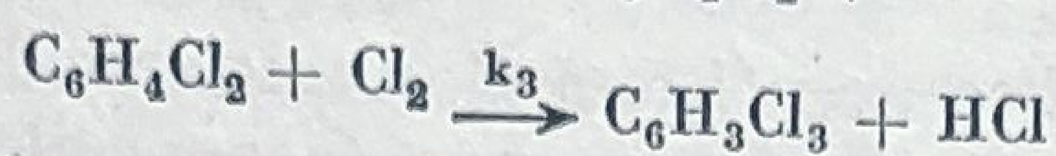
Astfel, constantele de viteză ale reacţiilor :



$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{k_1} C_6H_5{-}Cl + HCl \qquad \Delta H = -28 \text{ kcal/mol}$$



$$C_6H_5Cl + Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_6H_4Cl_2 + HCl$$



$$C_6H_4Cl_2 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} C_6H_3Cl_3 + HCl$$

se află în raporturile [1]

$$\frac{k_1}{k_2} = 8 \text{ și } \frac{k_2}{k_3} = 30.$$

La pagina 44 din introducere s-a arătat distribuţia produşilor obţinuţi în aceste reacţii în sistem continuu şi în sistem discontinuu.

1) *Clorurarea benzenului. Monoclor-benzen, o- şi p-diclor-benzen, hexaclor-ciclohexan.* Clorurarea benzenului în nucleu se poate face fie în fază vapori, la 400°C, fie în fază lichidă, la 40°C, în prezenţă de fier sau de aluminiu.

În cazul clorurării în fază gazoasă, la 400°C, variaţia procentului de monoclor-benzen şi de diclor-benzen în funcţie de benzenul transformat este reprezentată în figura 104.

În aceste condiţii deci, pe măsură ce creşte conversia creşte şi procentul de diclor-benzen, astfel încît, la o conversie mai mare decît 88%, procentul de diclor-benzen devine mai mare decît procentul de monoclor-benzen.

Pe scară industrială se lucrează în fază lichidă continuu sau discontinuu, barbotînd clor prin benzen în vase de clorurare, în care trebuie să se asigure cît mai bine contactul dintre gaz şi lichid, printr-o mare dispersie a clorului.

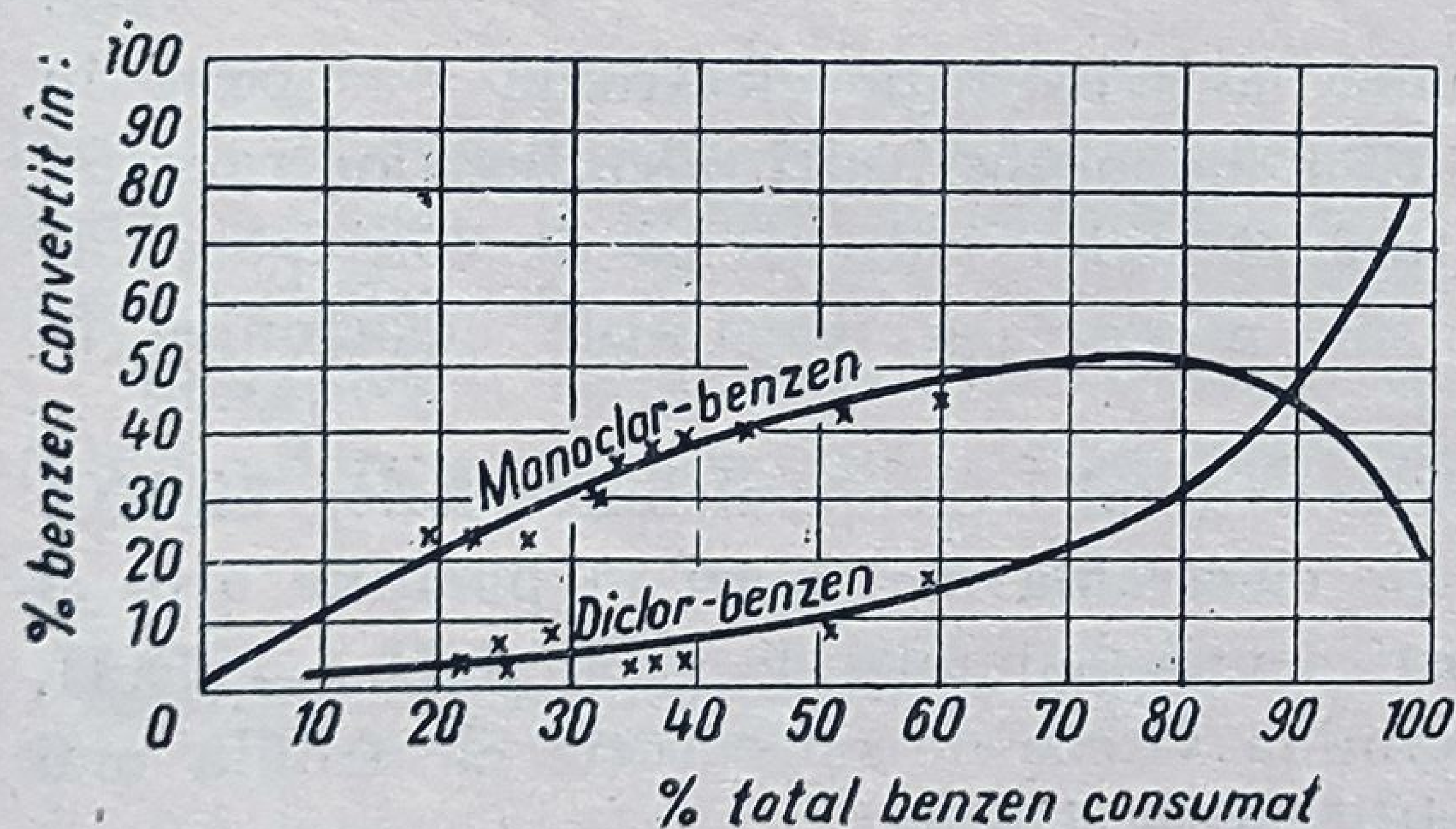


Fig. 104. Variaţia conţinutului procentual de monoclor-benzen şi de diclor-benzen din produşii de reacţie în funcţie de conversie, la clorurarea benzenului în fază gazoasă.

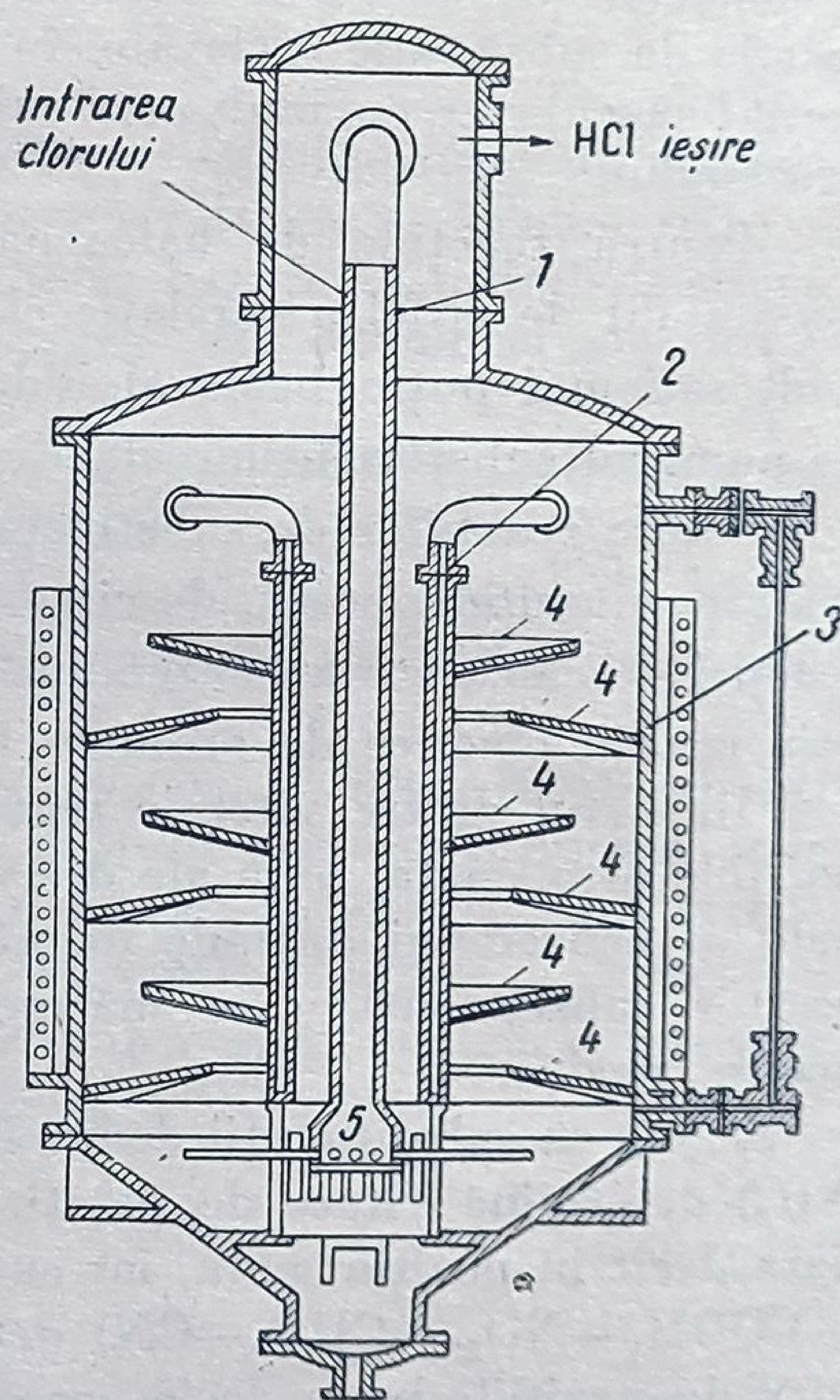


Fig. 105. Vas de clorurare : 1 — tub pentru clor; 2 — cilindru pentru răcire interioară; 3 — cămaşă pentru răcire exterioară; 4 — rafturi; 5 — barbotor.

---

[1] M a c M u l l e n, Chem. Eng. Progs., vol. 41 (1948), p. 183; J. S m i t h, *Cinetică chimică pentru ingineri chimişti, loc. cit.*

Conducerea operației de clorurare a benzenului este comandată de posibilitățile de valorificare a produșilor de clorurare obținuți. În general, o- și *p*-diclor-benzenii au întrebuințări limitate, pe cînd monoclor-benzenul se consumă în cantități foarte mari; de aceea se lucrează cu conversii mici în monoclor-benzen (circa 60%), introducînd mai puțin clor decît indică raportul molar.

În figura 105 este reprezentată sumar schema de circulație a materialelor într-o instalație continuă de monoclor-benzen [1].

Instalația este alimentată cu benzen prin cădere, dintr-un rezervor situat la înălțime. Benzenul uscat printr-un turn de clorură de calciu este amestecat apoi cu clorură ferică ($FeCl_3$ 0,2—0,4% față de benzen) și trecut apoi în vasele de clorurare. Acestea sînt confecționate, de obicei, din fontă sau din oțel, căptușite cu plumb și sînt așezate în serie (cîte 3—4), astfel încît benzenul să poată circula prin preaplinuri, dintr-unul în altul. La fiecare vas există o serpentină de răcire și un răcitor cu reflux confecționat din plumb.

Barbotarea clorului se face printr-un dispozitiv de dispersare, care se găsește la fundul vasului, format din țevi de ceramică, cu un număr mare de orificii, sau dintr-o cameră de distribuție. Unul dintre numeroasele tipuri de vase de clorurare întrebuințate este reprezentat în figura 106.

Acesta are o cameră de distribuție a clorului, o manta de răcire exterioară, un circuit de răcire interioară și suporturi pentru catalizator (strujitură de fier) care, în acest tip de vase, se adaugă de la început. Capacitatea unui astfel de vas variază între 1 și 1,5 m³.

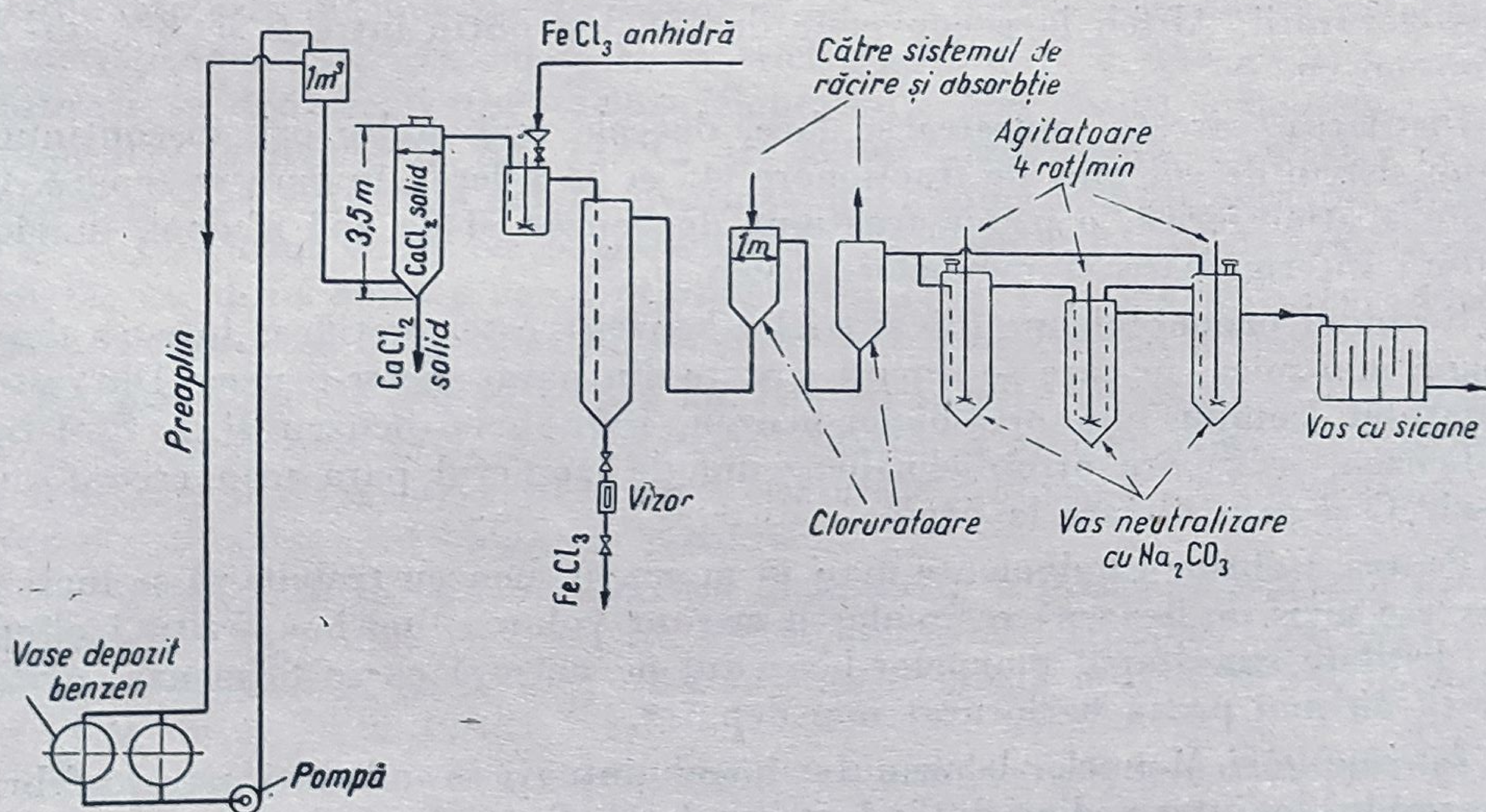


Fig. 106. Schema de principiu a unei instalații de clorurare a benzenului.

Acidul clorhidric degajat este evacuat pe la partea superioară, trece printr-un turn de absorbție cu clor-benzen, care reține suspensiile lichide antrenate, și merge apoi la turnurile de absorbție cu apă, care separă soluția de acid clorhidric.

[1] BIOS 1737, *ibidem* 26.

Amestecul lichid, format din benzen, mono-, di- și triclor-benzeni trece (prin presiune de azot) în vasele de neutralizare cu carbonat de sodiu, unde acidul clorhidric rămas în soluție se neutralizează, iar fierul din clorura ferică antrenată se precipită sub formă de hidroxid. Consumul de Na_2CO_3 este de circa 2—3% din monoclor-benzenul produs. „Noroiul" rezultat în urma acestui tratament este decantat într-un separator cu șicane, iar lichidul este filtrat și depozitat într-un rezervor de alimentare a instalației de distilare.

Conducerea clorurării se face în funcție de necesitățile consumului de mono- și diclor-benzen. Debitul de clor este astfel ales, încît în condițiile de schimb de căldură, caracteristice fiecărui reactor, să nu depășească (datorită căldurii de reacție) temperatura stabilită.

Mersul clorurării se urmărește după variația densității amestecului. Cînd se urmărește obținerea unei producții mari de clor-benzen, se lucrează la circa 40°C și se introduce clor pînă cînd amestecul clorurat are densitatea 1,04—1,05; cînd se urmărește obținerea unei producții mai mari de diclor-benzen, se continuă clorurarea pînă la o densitate de 1,12—1,2 [1].

Dacă se conduce clorurarea astfel, încît întreaga cantitate de benzen să fie transformată în derivați clorurați (mono-di- și triclorurați), se ajunge la o densitate de 1,28.

Compoziția amestecului rezultat variază, în limite largi, cu condițiile de lucru.

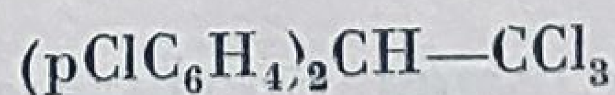
În general, se urmărește o conversie cît mai mare în monoclor-benzen; în acest scop se convertesc în derivați clorurați numai 60—70% din benzenul supus clorurării. Altfel, la o conversie de 75% se obțin între 6 și 8% di- și triclor-benzen.

Distilarea [2] acestui amestec se face, de cele mai multe ori, discontinuu, într-un sistem de coloane de fracționare (45 și 25 talere), în care se separă, la presiunea atmosferică, o primă fracțiune de benzen și de apă și apoi, în vid, fracțiuni intermediare și monoclor-benzen.

Reziduul primei coloane (di- și triclor-benzen) este rectificat într-o a doua coloană mai mică, în care se separă o parte din para- diclor-benzen. Din restul distilatului, compus din orto-diclor-benzen, para-diclor-benzen și 1, 2, 4-triclor-benzen, se separă orto-diclor-benzenul de izomerul para prin cristalizare la —30°C și prin filtrare la presă.

Pentru a obține randamente mari în monoclor-benzen trebuie să se lucreze cu excese mari de benzen; recircularea acestor volume mari se evită izolînd, prin distilare simultană, monoclor-benzenul pe măsură ce se formează, astfel încît să nu mai poată fi clorurat mai departe.

Întrebuințări. Monoclor-benzenul se întrebuințează în cantități mari la fabricarea produșilor intermediari din industria coloranților și din industria farmaceutică și, în ultimul timp, la fabricarea *p*, *p'*-diclor-difenil-triclor-metil-metanului



$$(pClC_6H_4)_2CH—CCl_3$$

[1] Densitățile componentelor pure sînt următoarele: benzen $\rho_4^{20} = 0{,}878$, monoclor-benzen $\rho_4^{17} = 1{,}107$, o-diclor-benzen $\rho_4^{17} = 1{,}30$, *p*-diclor-benzen $\rho_4^{20} = 1{,}4581$,

[2] Benzenul fierbe la 80°C, clor-benzenul la 130°C, *p*-diclor-benzenul la 174°C (p. t. 53°C) 1, 2, 4-triclor-benzenul la 213°C (p.t. 17°C).

Amestecul lichid, format din benzen, mono-, di- și triclor-benzeni trece (prin presiune de azot) în vasele de neutralizare cu carbonat de sodiu, unde acidul clorhidric rămas în soluție se neutralizează, iar fierul din clorura ferică antrenată se precipită sub formă de hidroxid. Consumul de Na_2CO_3 este de circa 2—3% din monoclor-benzenul produs. „Noroiul" rezultat în urma acestui tratament este decantat într-un separator cu șicane, iar lichidul este filtrat și depozitat într-un rezervor de alimentare a instalației de distilare.

Conducerea clorurării se face în funcție de necesitățile consumului de mono- și diclor-benzen. Debitul de clor este astfel ales, încît în condițiile de schimb de căldură, caracteristice fiecărui reactor, să nu depășească (datorită căldurii de reacție) temperatura stabilită.

Mersul clorurării se urmărește după variația densității amestecului. Cînd se urmărește obținerea unei producții mari de clor-benzen, se lucrează la circa 40°C și se introduce clor pînă cînd amestecul clorurat are densitatea 1,04—1,05; cînd se urmărește obținerea unei producții mai mari de diclor-benzen, se continuă clorurarea pînă la o densitate de 1,12—1,2 [1].

Dacă se conduce clorurarea astfel, încît întreaga cantitate de benzen să fie transformată în derivați clorurați (mono-di- și triclorurați), se ajunge la o densitate de 1,28.

Compoziția amestecului rezultat variază, în limite largi, cu condițiile de lucru.

În general, se urmărește o conversie cît mai mare în monoclor-benzen; în acest scop se convertesc în derivați clorurați numai 60—70% din benzenul supus clorurării. Altfel, la o conversie de 75% se obțin între 6 și 8% di- și triclor-benzen.

Distilarea [2] acestui amestec se face, de cele mai multe ori, discontinuu, într-un sistem de coloane de fracționare (45 și 25 talere), în care se separă, la presiunea atmosferică, o primă fracțiune de benzen și de apă și apoi, în vid, fracțiuni intermediare și monoclor-benzen.

Reziduul primei coloane (di- și triclor-benzen) este rectificat într-o a doua coloană mai mică, în care se separă o parte din para- diclor-benzen. Din restul distilatului, compus din orto-diclor-benzen, para-diclor-benzen și 1, 2, 4-triclor-benzen, se separă orto-diclor-benzenul de izomerul para prin cristalizare la —30°C și prin filtrare la presă.

Pentru a obține randamente mari în monoclor-benzen trebuie să se lucreze cu excese mari de benzen; recircularea acestor volume mari se evită izolînd, prin distilare simultană, monoclor-benzenul pe măsură ce se formează, astfel încît să nu mai poată fi clorurat mai departe.

Întrebuințări. Monoclor-benzenul se întrebuințează în cantități mari la fabricarea produșilor intermediari din industria coloranților și din industria farmaceutică și, în ultimul timp, la fabricarea *p, p'*-diclor-difenil-triclor-metil-metanului



$$(pClC_6H_4)_2CH—CCl_3$$

[1] Densitățile componentelor pure sînt următoarele: benzen $\rho_4^{20} = 0,878$, monoclor-benzen $\rho_4^{17} = 1,107$, o-diclor-benzen $\rho_4^{17} = 1,30$, *p*-diclor-benzen $\rho_4^{20} = 1,4581$,

[2] Benzenul fierbe la 80°C, clor-benzenul la 130°C, *p*-diclor-benzenul la 174°C (p. t. 53°C) 1, 2, 4-triclor-benzenul la 213°C (p.t. 17°C).

utilizat în cantități foarte mari ca insecticid și cunoscut sub numele de D.D.T. Para- și orto-diclor-benzenii sînt, de asemenea, întrebuințați ca insecticide, pe scară mai mică, și ca materie primă în industria coloranților (nitro-clor-benzeni).

2) *Hexaclor-ciclohexan, Gamexan.* Datorită importanței deosebite pe care a căpătat-o hexaclor-ciclohexanul, întrebuințat în cantități din ce în ce mai mari ca insecticid, s-au studiat numeroase procedee de clorurare prin adiție a benzenului după reacția



$$C_6H_6 + 3Cl_2 \longrightarrow C_6H_6Cl_6 \qquad \Delta H = -33 \text{ kcal/mol.}$$

În primele procedee s-a lucrat în fază lichidă eterogenă, barbotînd, la 20—40°C, clor prin benzen la lumină (solară sau artificială), în prezența unei soluții diluate (2%) de hidroxid de sodiu.

Pentru a evita dificultatea realizării unei aparaturi industriale anticorosive și luminarea amestecului de reacție, cum și pentru a favoriza o producție industrială, s-au căutat alte mijloace de inițiere a reacției de adiție. S-a preparat astfel hexaclor-ciclohexan, clorurînd benzenul la întuneric, cu sau fără dizolvant, în prezență de inițiatori de radicali liberi (de exemplu, peroxid de benzoil sau etenă). Procedee brevetate recent au arătat însă că adiția are loc cu viteze mari, la temperaturi joase, barbotîndu-se clor în benzen răcit direct cu gheață în absența promotorilor.

Produsul rezultat prin clorurarea benzenului după unul din procedeele menționate este un amestec de cristale și de ulei conținînd hexaclor-ciclohexani izomeri (izomeri sterici), mono-di- și triclor-benzeni și o serie de alți derivați clorurați neidentificați (heptaclor-ciclohexani). Din acest amestec, numai izomerul γ (gamexanul, p.t. 112°C) are acțiune insecticidă. Proporția în care se găsește acest izomer în amestec variază, după procedeul întrebuințat, între 10 și 20%. Se afirmă astfel că, în prezență de disulfură de benzil, la lumină ultravioletă, se obțin amestecuri conținînd între 15—25% izomer γ. În cele mai multe procedee se obțin însă amestecuri conținînd 10—12% izomer γ.

Randamentul în izomer γ față de benzen variază de asemenea, la diferite procedee, între 6 și 15%, iar conversia globală în produși clorurați (calculată în $C_6H_6Cl_6$) variază între 40 și 50%, datorită faptului că o mare parte din benzen este antrenată în gazele reziduale.

În procedeele în care se lucrează la lumină, în prezența soluțiilor diluate de hidroxid de sodiu, se obțin de obicei amestecuri compuse din circa 60% produs cristalizat și circa 40% ulei. Cristalele conțin între 2 și 6% izomer γ, iar uleiul între 12 și 30%.

În unele procedee în care se utilizează alți inițiatori de radicali liberi se obțin numai produși cristalizați conținînd între 10 și 20% izomer γ.

Din cei 16 izomeri sterici geometrici, ipotetic posibili, pot exista real numai cinci [1] (α, β, γ, δ, ε; aceștia au fost și izolați experimental, determinîndu-se următoarele puncte de topire α : 157°C, β : 309°C, γ : 112°C, δ : 138°C, ε : 219°C.

[1] După unele lucrări, izomerul ε nu ar fi un izomer geometric, ci unul de compensație.

În procedeul de clorurare, în prezență de hidroxid de sodiu, se obține un amestec conținînd următoarele procente din acești izomeri:

$$\alpha : 55\%,\ \beta : 14\%,\ \gamma : 10—12\%,\ \delta : 8\%,\ \varepsilon : 3—4\%.$$

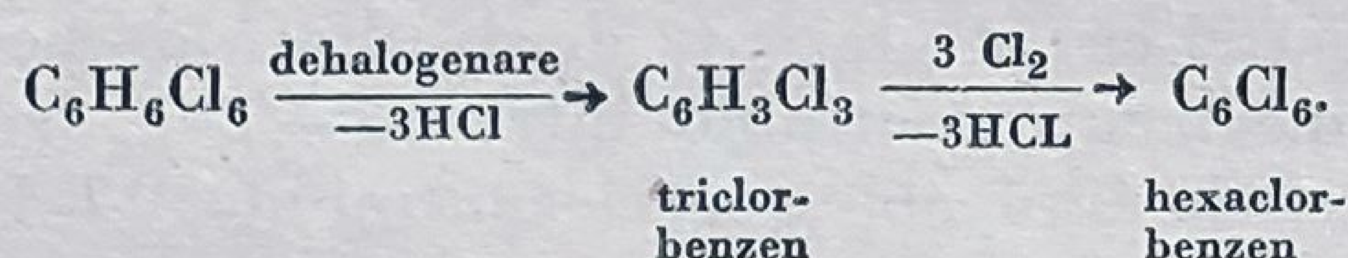
Metodele de dozare a acestor izomeri în amestec sînt încă discutabile[1], rezultatele obținute fiind nesigure.

S-au utilizat astfel metode de dozare bazate pe diferența vitezelor reacției de eliminare a clorului cu potasă alcoolică la diferiți izomeri, metoda cromatografică (masă de absorbție: gel de silice impregnat cu nitro-metan) și metode spectrografice (infraroșu). Toxicitatea izomerului gama față de insecte este de 300 de ori mai mare decît aceea a izomerilor α și δ și de 2 000 de ori mai mare decît aceea a izomerului β.

Aparatura utilizată în procedeele industriale[2] care lucrează în medii apoase trebuie să fie rezistentă la coroziune (sticlă, argint, email). Produsul brut obținut are un puternic miros de mucegai; purificarea prin recristalizare și tratarea cu acid azotic după unele brevete diminuează mult acest miros.

Întrebuințări. Gamexanul se întrebuințează fie direct în amestecul rezultat din fabricație, fie după separarea unui „concentrat" conținînd între 60 și 95% izomer γ. Separarea izomerului γ (în stare pură sau sub formă de concentrate) este impusă nu atît de necesitatea valorificării raționale a celorlalți izomeri (inactivi ca insecticizi), cît mai ales de dificultatea preparării amestecurilor insecticide utilizate în practică (soluții, emulsii) cu concentrații minime de izomer γ, din amestecul de izomeri rezultat din fabricație, izomerii inactivi fiind, de obicei, mai greu solubili.

Separarea izomerului γ se mai poate face și prin cristalizare fracționată din alcool metilic și din cloroform. Ceilalți izomeri rămași sînt întrebuințați la fabricarea penta- și hexaclor-benzenului, după următoarea succesiune de reacții:



$$C_6H_6Cl_6 \xrightarrow[-3HCl]{\text{dehalogenare}} C_6H_3Cl_3 \xrightarrow[-3HCL]{3\ Cl_2} C_6Cl_6.$$

triclor-benzen hexaclor-benzen

Hexaclor-benzenul este un fungicid foarte eficace.

Solubilitatea diferiților izomeri în cîțiva dizolvanți uzuali este dată în tabela 37.

Tabela 37

Solubilitatea izomerilor hexaclor- ciclohexanului la 20°C

Dizolvant	g/100 g soluție			
	α	β	γ	δ
CCl_4	1,8	0,3	6,7	3,6
$CHCl_3$	6,3	0,3	2,4	13,7
CH_3OH	2,3	1,6	7,4	27,3
$CH_3—CO—CH_3$	13,9	10,3	43,5	71,1
$C_6H_5—CH_3$	9	2,1	27,6	41,6
Eter de petrol (punctul de fierbere 100—120°C)	1,3	0,2	3,5	3,5

[1] I. Focșăneanu, Rev. Chimie, A.S.I.T., Edit. tehnică, vol. 7 (1955), p. 340.
[2] Governale, T. Clark. Chem. Eng. Progress. 1956, p. 281.

În procedeul de clorurare, în prezență de hidroxid de sodiu, se obține un amestec conținînd următoarele procente din acești izomeri :

$$\alpha : 55\%, \beta : 14\%, \gamma : 10-12\%, \delta : 8\%, \varepsilon : 3-4\%.$$

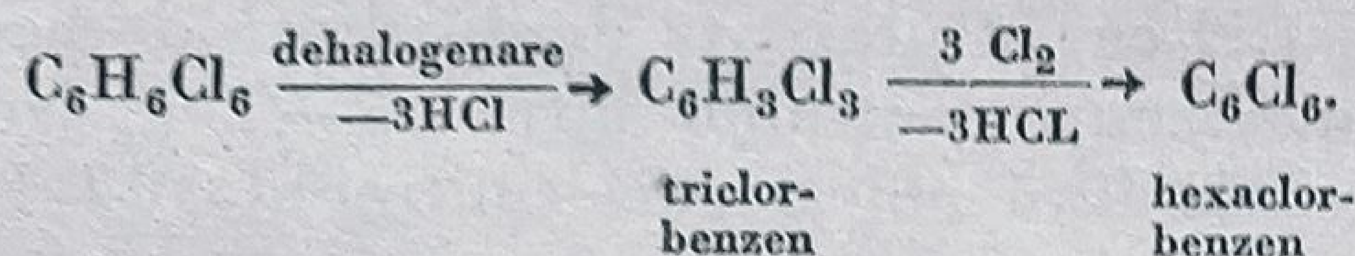
Metodele de dozare a acestor izomeri în amestec sînt încă discutabile[1], rezultatele obținute fiind nesigure.

S-au utilizat astfel metode de dozare bazate pe diferența vitezelor reacției de eliminare a clorului cu potasă alcoolică la diferiți izomeri, metoda cromatografică (masă de absorbție : gel de silice impregnat cu nitro-metan) și metode spectrografice (infraroșu). Toxicitatea izomerului gama față de insecte este de 300 de ori mai mare decît aceea a izomerilor α și δ și de 2 000 de ori mai mare decît aceea a izomerului β.

Aparatura utilizată în procedeele industriale[2] care lucrează în medii apoase trebuie să fie rezistentă la coroziune (sticlă, argint, email). Produsul brut obținut are un puternic miros de mucegai; purificarea prin recristalizare și tratarea cu acid azotic după unele brevete diminuează mult acest miros.

Întrebuințări. Gamexanul se întrebuințează fie direct în amestecul rezultat din fabricație, fie după separarea unui „concentrat" conținînd între 60 și 95% izomer γ. Separarea izomerului γ (în stare pură sau sub formă de concentrate) este impusă nu atît de necesitatea valorificării raționale a celorlalți izomeri (inactivi ca insecticizi), cît mai ales de dificultatea preparării amestecurilor insecticide utilizate în practică (soluții, emulsii) cu concentrații minime de izomer γ, din amestecul de izomeri rezultat din fabricație, izomerii inactivi fiind, de obicei, mai greu solubili.

Separarea izomerului γ se mai poate face și prin cristalizare fracționată din alcool metilic și din cloroform. Ceilalți izomeri rămași sînt întrebuințați la fabricarea penta- și hexaclor-benzenului, după următoarea succesiune de reacții :



$$C_6H_6Cl_6 \xrightarrow[-3HCl]{\text{dehalogenare}} \underset{\text{triclor-benzen}}{C_6H_3Cl_3} \xrightarrow[-3HCL]{3\ Cl_2} \underset{\text{hexaclor-benzen}}{C_6Cl_6}.$$

Hexaclor-benzenul este un fungicid foarte eficace.

Solubilitatea diferiților izomeri în cîțiva dizolvanți uzuali este dată în tabela 37.

Tabela 37

Solubilitatea izomerilor hexaclor- ciclohexanului la 20°C

Dizolvant	g/100 g soluție			
	α	β	γ	δ
CCl_4	1,8	0,3	6,7	3,6
$CHCl_3$	6,3	0,3	2,4	13,7
CH_3OH	2,3	1,6	7,4	27,3
$CH_3-CO-CH_3$	13,9	10,3	43,5	71,1
$C_6H_5-CH_3$	9	2,1	27,6	41,6
Eter de petrol (punctul de fierbere 100—120°C)	1,3	0,2	3,5	3,5

[1] I. Focșăneanu, Rev. Chimie, A.S.I.T., Edit. tehnică, vol. 7 (1955), p. 340.
[2] Governale, T. Clark. Chem. Eng. Progress. 1956, p. 281.

Fabricarea gamexanului implică un mare consum de clor, întrucît el conține 73,1% clor.

Practic, se pot întrebuința soluții de circa 1—2% dintr-un amestec conținînd 10—12% izomer γ în fracțiuni de petrol (p.f. 160—180°C) sau în toluen, în xilen, în acetonă. Se prepară de asemenea emulsii în apă din aceste soluții, amestecuri solide cu 95% talc sau, în sfîrșit, aerosoli prin fumizare (la 250—300°C). Activitatea insecticidă a gamexanului, preparat pentru prima oară în 1825, a fost observată abia în 1942, cînd s-a constatat că este un insecticid de contact și de ingestie pentru o varietate foarte mare de insecte și de larve : gîndaci, țînțari, lăcuste, furnici etc.

Se folosește în agricultură, sub formă de praf, de emulsii, sau de aerosoli, iar pentru întrebuințări domestice, în soluții sau în praf. Pentru un mare număr de insecte este de 4—5 ori mai activ decît D.D.T.-ul (v. mai departe).

3) *Clorurarea toluenului.* S-au menționat mai înainte factorii care influențează reacția de introducere a clorului în hidrocarburile aromatice cu catene laterale.

Clorura de benzil ($C_6H_5CH_2Cl$, p.f. 179°C) se prepară tratînd toluenul cu clor la 130°C (deci în fază de vapori) într-un reactor căptușit cu plumb, care are un dispozitiv de iradiere cu lumină ultravioletă, de cuarț. Sursa de radiații ultraviolete este, de obicei, o lampă de cuarț cu mercur. Clorura de benzil se poate prepara și în fază lichidă, la 80—100°C (sub punctul de fierbere al toluenului), iradiind cu lumină ultravioletă substanța dintr-un turn de reacție, alimentat pe sus cu toluen și pe jos cu clor. Clorura de benzil formată este evacuată o dată cu toluenul rămas, pe la baza turnului. Și în acest caz (ca și în cazul benzenului) trebuie să se lucreze cu conversii mici (circa 50%) în produs clorurat (în acest caz, clorură de benzil), pentru a se evita formarea produșilor de clorurare înaintată : clorura de benziliden (C_6H_5—$CHCl_2$, p.f. 213°C), fenil-triclor-metanul ($C_6H_5CCl_3$, p.f. 214°C) și a produșilor de clorurare în nucleu. Cînd se urmărește fabricarea benzaldehidei și a acidului benzoic, se lucrează cu conversii mari în produși de clorurare, obținîndu-se procente mari de clorură de benziliden și de fenil-triclor-metan.

Astfel, fenil-triclor-metanul se fabrică prin clorurarea toluenului uscat în prezența a 3% PCl_3, la temperaturi între 80°C (inițial) și 130°C (final), densitatea amestecului fiind 1,3 (fenil-triclor-metanul pur $\rho_4^{17} = 1,37$). Produsul obținut este utilizat la prepararea clorurii de benzoil prin hidroliză cu cantitatea teoretică de apă, la 20°C.

Prin clorurarea toluenului la 28°C în prezența a 0,5% clorură ferică anhidră se formează un amestec conținînd 10% toluen, 40% orto- și para-clor-toluen, 10% 2-4-diclor-toluen.

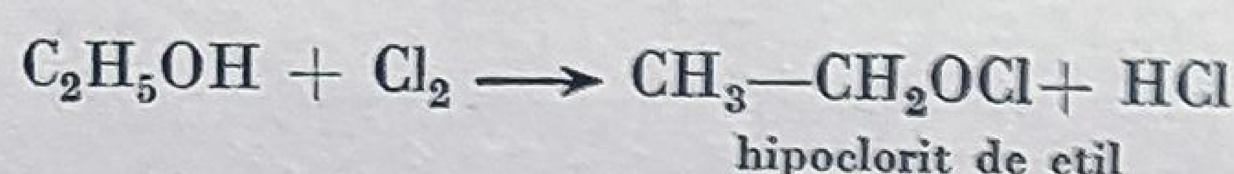
f. Clorurarea unor compuși oxigenați

1) *Clorurarea alcoolului etilic. Clorura de etil. Cloralul.* Tratarea alcoolului cu acid clorhidric în prezența unui agent de deshidratare ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, PCl_3, H_2SO_4) permite înlocuirea grupei hidroxil prin clor : C_2H_5—$OH + HCl \rightarrow$ $\rightarrow C_2H_5Cl + H_2O$ (reacție de esterificare).

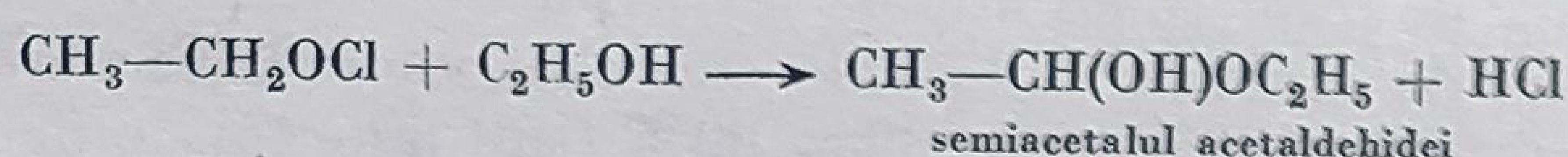
Procedeul se aplică de mult, utilizîndu-se clorura de zinc; se obțin randamente de 75—80%. În procedeele mai recente se lucrează cu acid sulfuric sub presiune. Un amestec conținînd 17% alcool, 14% acid clorhidric, 30% acid sulfuric și 39% apă este încălzit în autoclavă la 130—150°C, sub o presiune de 25—30 at.

Amestecul de vapori și de gaze rezultat este spălat cu apă și cu alcalii și trecut printr-un turn de uscare, clorura de etil este apoi condensată prin comprimare sau prin răcire (p.f. + 13°C). Prin acest procedeu se obțin randamente de circa 90% clorură de etil (în raport cu alcoolul), dar instalația necesită materiale anticorosive foarte rezistente. În general, manipularea amestecurilor de reacție la temperaturi joase se face prin vase căptușite cu clorură de polivinil; conductele și autoclava de reacție care lucrează la presiune și la temperaturi peste 200°C sînt uneori construite din tantal.

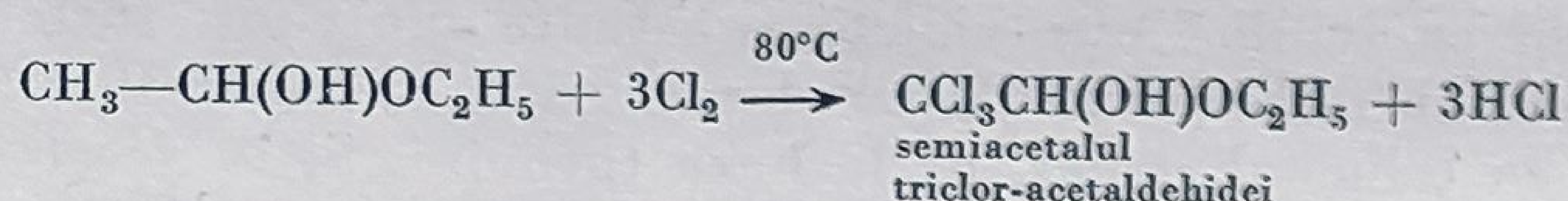
La clorurarea directă cu clor a alcoolului etilic, printr-o succesiune de reacții, se formează un produs de clorurare (prin substituția atomilor de hidrogen) și, în același timp, de oxidare: cloralul:



$$C_2H_5OH + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{hipoclorit de etil}}{CH_3—CH_2OCl} + HCl$$

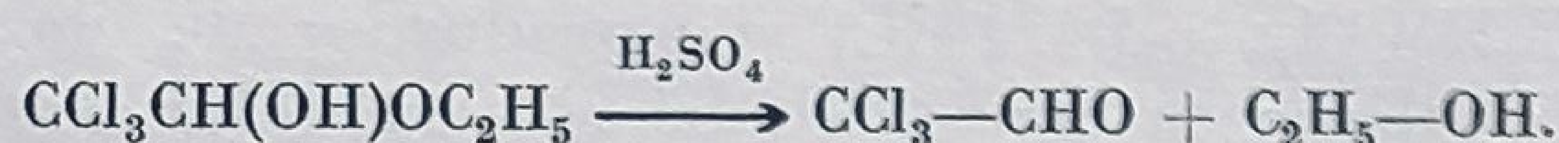


$$CH_3—CH_2OCl + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{semiacetalul acetaldehidei}}{CH_3—CH(OH)OC_2H_5} + HCl$$



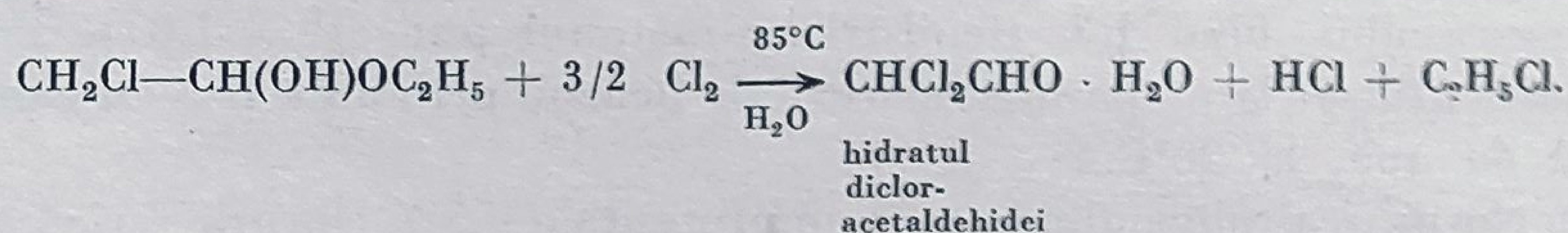
$$CH_3—CH(OH)OC_2H_5 + 3Cl_2 \xrightarrow{80°C} \underset{\text{semiacetalul triclor-acetaldehidei}}{CCl_3CH(OH)OC_2H_5} + 3HCl$$

Semiacetalul triclor-acetaldehidei se hidrolizează la distilare, în prezență de acid sulfuric în cloral și în alcool:



$$CCl_3CH(OH)OC_2H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} CCl_3—CHO + C_2H_5—OH.$$

În cursul reacției de clorurare a semiacetalului acetaldehidei se formează și clorură de etil, prin reacții la care iau parte produși de clorurare intermediari, de exemplu semiacetatul monoclor-acetaldehidei:



$$CH_2Cl—CH(OH)OC_2H_5 + 3/2\ Cl_2 \xrightarrow[H_2O]{85°C} \underset{\text{hidratul diclor-acetaldehidei}}{CHCl_2CHO \cdot H_2O} + HCl + C_2H_5Cl.$$

Clorura de etil se formează în proporții cu atît mai mari, cu cît conținutul în apă al alcoolului crește. După unii autori, cu un alcool de 80% se obține un randament în clorură de etil de 72% (după reacția stoechiometrică menționată).

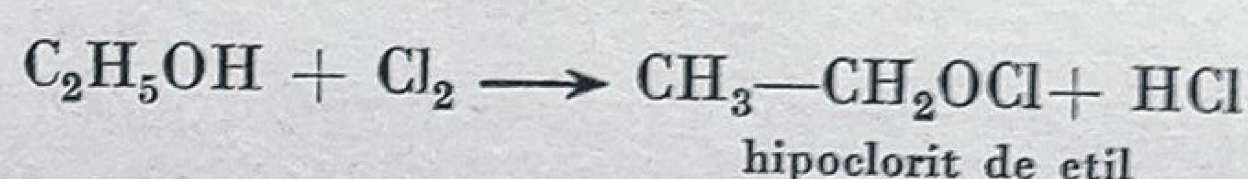
În general, se lucrează cu alcool cu o concentrație de 95—96% și în prezență de clorură ferică. Clorurarea alcoolului are loc cu degajarea unei cantități apreciabile de căldură, care se datorește nu numai căldurii de reacție propriu-zise (de clorurare), ci și căldurii de dizolvare a acidului clorhidric format.

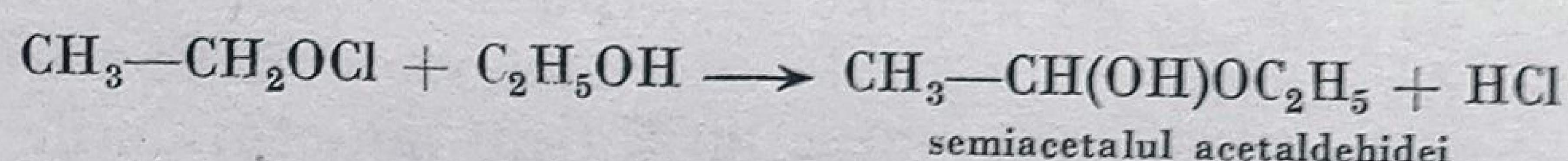
Reacția se face în turnuri emailate, succesive, în care se asigură un contact eficace între gaz și lichid, iar debitul de clor se conduce astfel, încît să nu aibă loc supraîncălziri, care favorizează reacțiile secundare.

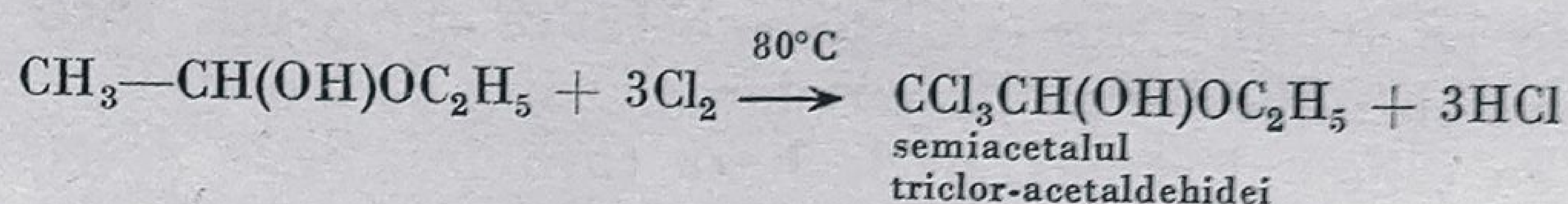
Procedeul se aplică de mult, utilizîndu-se clorura de zinc; se obțin randamente de 75—80%. În procedeele mai recente se lucrează cu acid sulfuric sub presiune. Un amestec conținînd 17% alcool, 14% acid clorhidric, 30% acid sulfuric și 39% apă este încălzit în autoclavă la 130—150°C, sub o presiune de 25—30 at.

Amestecul de vapori și de gaze rezultat este spălat cu apă și cu alcalii și trecut printr-un turn de uscare, clorura de etil este apoi condensată prin comprimare sau prin răcire (p.f. + 13°C). Prin acest procedeu se obțin randamente de circa 90% clorură de etil (în raport cu alcoolul), dar instalația necesită materiale anticorosive foarte rezistente. În general, manipularea amestecurilor de reacție la temperaturi joase se face prin vase căptușite cu clorură de polivinil; conductele și autoclava de reacție care lucrează la presiune și la temperaturi peste 200°C sînt uneori construite din tantal.

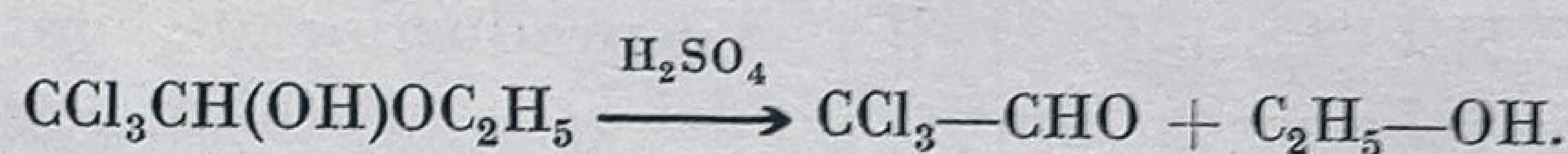
La clorurarea directă cu clor a alcoolului etilic, printr-o succesiune de reacții, se formează un produs de clorurare (prin substituția atomilor de hidrogen) și, în același timp, de oxidare: cloralul:



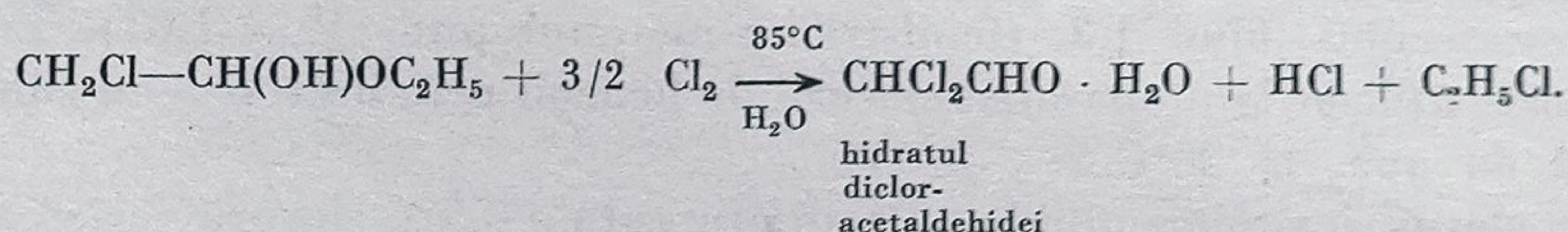




Semiacetalul triclor-acetaldehidei se hidrolizează la distilare, în prezență de acid sulfuric în cloral și în alcool:



În cursul reacției de clorurare a semiacetalului acetaldehidei se formează și clorură de etil, prin reacții la care iau parte produși de clorurare intermediari, de exemplu semiacetatul monoclor-acetaldehidei:



Clorura de etil se formează în proporții cu atît mai mari, cu cît conținutul în apă al alcoolului crește. După unii autori, cu un alcool de 80% se obține un randament în clorură de etil de 72% (după reacția stoechiometrică menționată).

În general, se lucrează cu alcool cu o concentrație de 95—96% și în prezență de clorură ferică. Clorurarea alcoolului are loc cu degajarea unei cantități apreciabile de căldură, care se datorește nu numai căldurii de reacție propriu-zise (de clorurare), ci și căldurii de dizolvare a acidului clorhidric format.

Reacția se face în turnuri emailate, succesive, în care se asigură un contact eficace între gaz și lichid, iar debitul de clor se conduce astfel, încît să nu aibă loc supraîncălziri, care favorizează reacțiile secundare.

Temperatura se menține astfel, în perioada inițială, în jurul a 20—25°C, iar în cea finală, în jurul a 90—95°C. Raportul dintre volumul clorului (în condiții normale de temperatură și de presiune) introdus în reacție în unitatea de timp și volumul lichidului variază între limite largi.

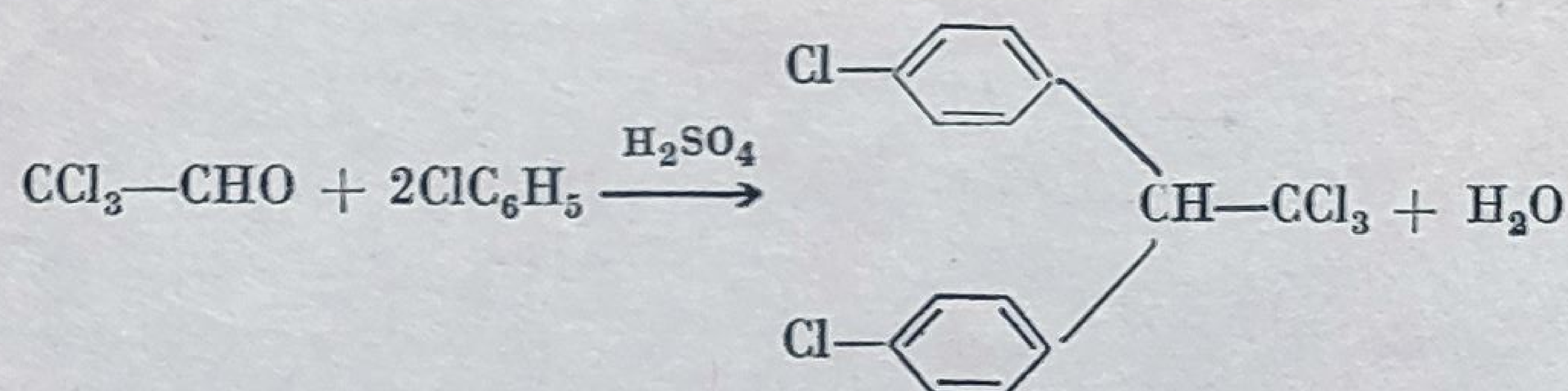
Teoretic, pentru clorurarea a 2 moli de alcool sînt necesari 4 moli de clor. În practică se ia însă întotdeauna un exces de clor de circa 11%.

Durata operației variază, după procedee, între 4 și 14 zile. Progresul clorurării se urmărește după variația densității amestecului, densitate care ajunge în perioada finală la 1,4—1,5.

Distilarea în prezență de acid sulfuric se face în vase cu agitare și permite obținerea unor randamente de circa 80% în cloral (p.f. 98°C). În unele procedee se clorurează un amestec echimolecular de alcool și de apă, obținîndu-se direct hidratul de cloral $CCl_3—CH(OH)_2$ (p.f. 96,3°C), care poate fi utilizat în locul cloralului.

2) *Fabricarea D.D.T.-ului.* Cloralul se întrebuințează de mult ca hipnotic sub formă de hidrat de cloral; în același scop se întrebuințează unele combinații moleculare ale cloralului sau ale hidratului de cloral (de exemplu hidrat de cloral și antipirină).

În ultimii ani însă, cloralul a devenit un produs al marii industrii, fiind utilizat ca materie primă la fabricarea insecticidului cunoscut sub numele de D.D.T. Acesta se obține prin condensarea cloralului (sau a hidratului de cloral) cu monoclor-benzen în prezența unor agenți de condensare, ca : acidul sulfuric, acidul clor-sulfonic, anhidrida sulfurică sau clorura de zinc.



În cele mai multe procedee se lucrează la 50—60°C, în prezența unui mare exces de acid sulfuric concentrat (5—6 părți acid sulfuric pentru o parte cloral), agitîndu-se un amestec echimolecular de cloral și de clor-benzen.

Produsul de condensare rezultat *p*, *p'*-diclor-difenil-triclor-metil-metan (sau 1-triclor—2, 2'-*p*-clor-fenil-etan sau D.D.T.) poate fi separat fie prin extracție cu un exces de clor-benzen sau cu hexan, fie prin diluarea acidului și prin filtrare. Urmele acide se îndepărtează prin spălare cu carbonat de sodiu. În primul procedeu se obține un randament de 90%, în al doilea, un randament de 80%. *p*, *p'*-diclor-difenil-triclor-metil-metanul brut se topește la 95—100°C. După recristalizare din soluții concentrate de alcool (sau din amestecuri 1/2 alcool-eter) sau din benzină ușoară se topește la 107°C. Pentru produsul industrial este de obicei suficientă îndepărtarea resturilor acide prin spălare alcalină. În cursul reacției se formează, în procente apreciabile (pînă la 25%), și alți produși de condensare izomeri (orto-para), cu puncte de topire apropiate, 105, 108°C și cu eficacitatea mai redusă. D.D.T-ul se întrebuințează ca insecticid de contact pe scară tot atît de mare ca și gamexanul, deși, față de unele insecte, este mai puțin eficace decît acesta. Pe de altă parte însă, D.D.T.-ul nu are miros

şi, după unele indicaţii, îşi păstrează mai mult timp activitatea insecticidă, cînd este răspîndit pe suprafeţe mari (cîmpii, păduri, pereţi etc.).

Descoperirea proprietăţii insecticide a D.D.T-ului, preparat de asemenea încă din secolul trecut, se datoreşte unor numeroase cercetări sistematice asupra relaţiilor dintre structura chimică şi acţiunea toxică. În cursul acestor studii s-au experimentat mai multe mii de substanţe, din punctul de vedere al toxicităţii, al solubilităţilor, al stabilităţii la temperaturi ridicate, la lumină etc. D.D.T.-ul poate fi încălzit la 150°C fără descompunere apreciabilă. Acţiunea lui insecticidă prin contact se datoreşte, după unii autori, solubilizării lui în substanţa nervoasă, care provoacă paralizia sistemului nervos periferic. Pentru a obţine rezultate eficace asupra insectelor, este suficientă dispersarea a circa 10^{-5} g pînă la 10^{-6} g/cm^2. Pentru animale toxicitatea D.D.T.-ului este redusă dar totuşi mai mare decît a gamexanului; astfel, pentru şoareci, doza toxică prin ingestie variază între 0,65 şi 0,75 g/kg animal. Se citează cîteva rare cazuri de intoxicaţie cronică la oameni. D.D.T.-ul se întrebuinţează sub forme foarte variate : soluţii 1—5% în fracţiuni de petrol, soluţii 20—30% în xilen, diclor-benzen, ester conţinînd săpun emulsionabil cu apă sau prafuri cu o concentraţie de 5—10% cu talc sau cu alţi silicaţi. Tensiunea de vapori a produsului pur este, la 40°C, de 0,14 mm Hg. D.D.T.-ul s-a întrebuinţat mult în scopuri domestice, în campanii antiexantematice şi antimalarice.

CAPITOLUL VII [1]

NITRAREA

a. Considerații generale

Prin nitrare se înțelege în general procesul prin care se introduce într-o moleculă organică grupa nitro ($-NO_2$) legată de un atom de carbon.

De cele mai multe ori nitrarea are loc prin substituirea unui atom de hidrogen:



$$RH + HONO_2 \longrightarrow R{-}NO_2 + H_2O.$$

Reacții analoge de înlocuire a hidrogenului pot fi date, în afară de acidul azotic, și de următorii agenți de nitrare: anhidrida acidului azotic $O_2N{-}O{-}NO_2$, anhidride mixte, cum sînt, de exemplu, acidul nitro-sulfuric $HO{-}SO_3NO_2$, azotatul de acetil $CH_3{-}COONO_2$, hipoazotida NO_2 și tetraoxidul de azot N_2O_4.

În foarte puține cazuri se pot înlocui și unele grupe funcționale ($-SO_3H$ sau $-COCH_3$):



$$RSO_3H + HO{-}NO_2 \longrightarrow R{-}NO_2 + H_2SO_4.$$

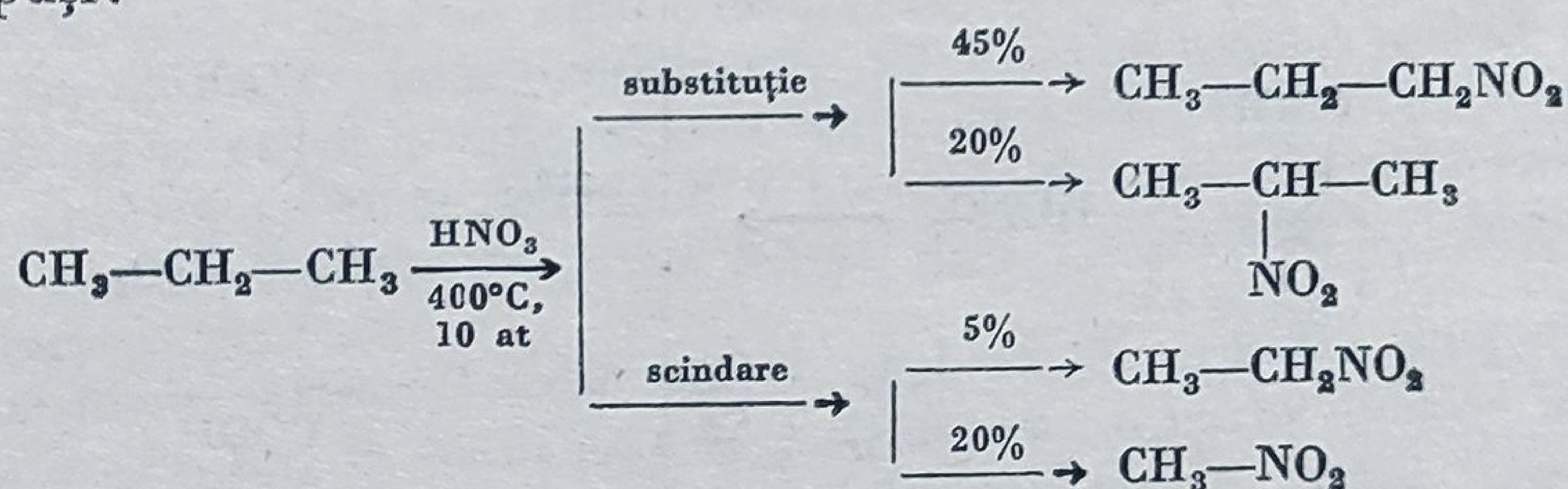
La tratarea alcoolilor cu acid azotic se formează esteri:



$$ROH + HO{-}NO_2 \longrightarrow R{-}ONO_2 + H_2O.$$

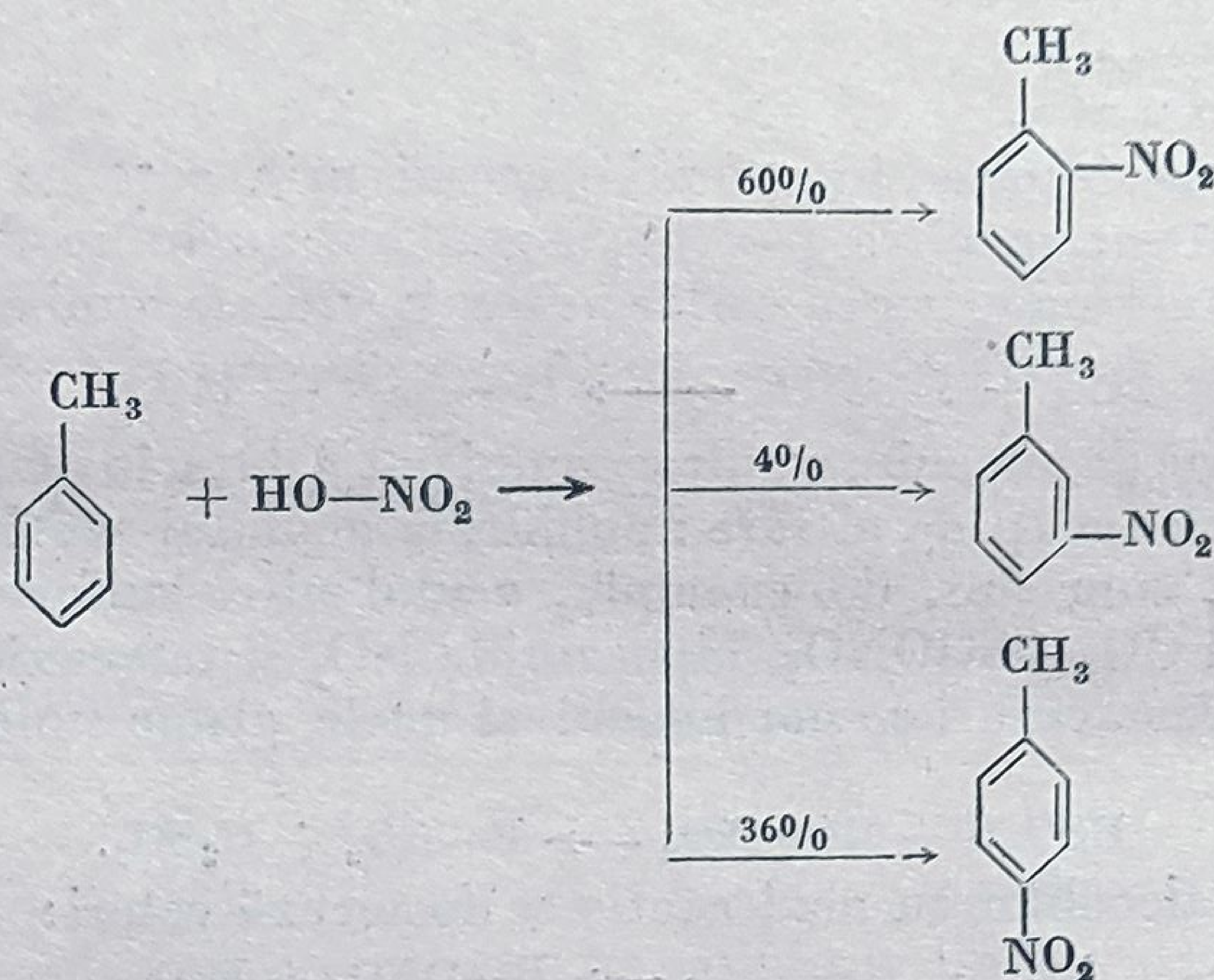
Cei mai importanți esteri de acest fel (nitroglicerina, nitroceluloza) sînt explozivi puternici. Reacțiile de nitrare se aplică de cele mai multe ori la hidrocarburile aromatice și la derivații lor și numai relativ, de puțin timp (din 1940) la hidrocarburile parafinice inferioare.

Nitrarea hidrocarburilor parafinice se face în condiții cu totul deosebite de nitrarea hidrocarburilor aromatice, obținîndu-se un amestec de nitroderivați, atît ai hidrocarburii inițiale, cît și ai omologilor ei inferiori. Astfel, prin nitrarea cu acid azotic în fază de vapori, la 400°C, a propanului, se obțin următorii compuși:

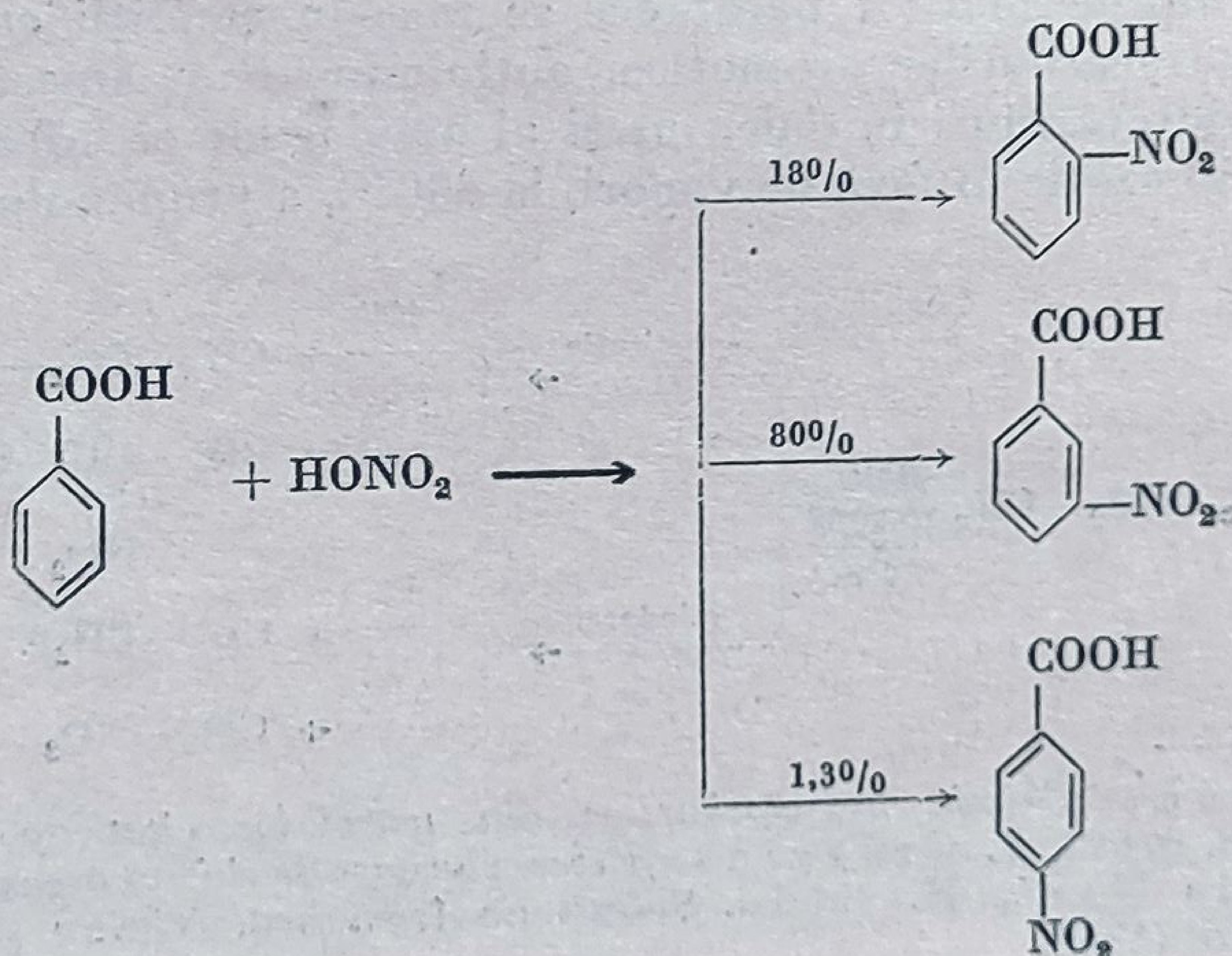


[1] B. Brooks *Chimia hidrocarburilor din petrol*, *loc. citat.*, vol. 3, p. 85, C. Mc Kinney, *idem*, p. 643, P. Groggins, *Procese unitare de sinteză organică*, *loc. citat*, p. 60. D. De la Mare, H. Ridd. *Substituție Aromatică. Nitrare și Halogenare*. Butterworths, Londra (1959).

Nitrarea hidrocarburilor aromatice se face în fază lichidă cu agenţii de nitrare enumeraţi mai înainte, la temperaturi mai puţin înalte. În cazul compuşilor aromatici se pot obţine mono-, di- sau trinitro-derivaţi; poziţia în care are loc substituţia este determinată de grupa funcţională preexistentă în nucleu. Se ştie că în derivaţii aromatici care conţin substituenţii: alchil, — Cl, — NH_2, — OH, substituţia are loc în cea mai mare parte în poziţiile orto şi para, pe cînd în derivaţii aromatici care conţin una din grupele — NO_2, — SO_3H, — COOH, >CO, substituţia are loc în poziţia meta. Astfel, la nitrarea toluenului se formează următorul amestec de compuşi :



Iar la nitrarea acidului benzoic :



Proporțiile în care se formează acești nitroderivați în funcție de natura grupei preexistente în nucleu sînt indicate, în cazul derivaților benzenului, în tabela 38.

Tabela 38

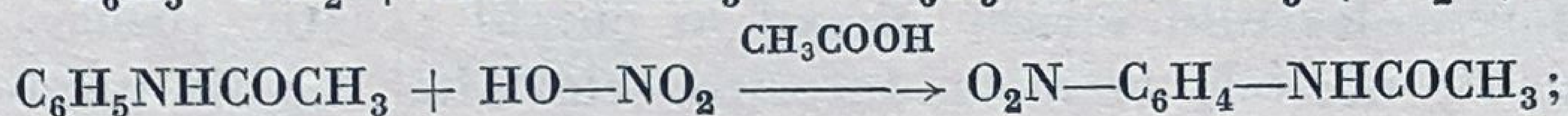
Proporțiile de nitroderivați aromatici izomeri formați în funcție de natura substituentului preexistent în nucleu

Grupa preexistentă	Nitroderivați, în %		
	Orto	Meta	Para
— F	12,4	urme	87,6
— Cl	30,1	urme	69,9
— Br	37,6	urme	62,4
— J	41,1	urme	58,7
— CH_3	58,8	4,4	36,8
— CH_2Cl	40,9	4,2	54,9
— $COOC_2H_5$	28,3	68,4	33,3
— COOH	18,5	80,2	1,3
— NO_2	6,4	93,2	0,3

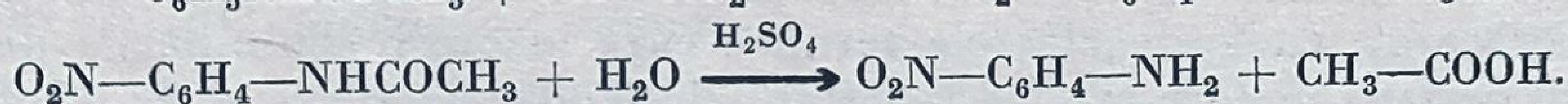
Nitrarea aminelor aromatice și, uneori, a fenolilor se face după ce s-a protejat grupa funcțională prin „acilare“:



$$C_6H_5{-}NH_2 + HOOC{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}NHCOCH_3 + H_2O;$$



$$C_6H_5NHCOCH_3 + HO{-}NO_2 \xrightarrow{CH_3COOH} O_2N{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3;$$



$$O_2N{-}C_6H_4{-}NHCOCH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} O_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 + CH_3{-}COOH.$$

1) *Agenți de nitrare.* Cel mai întrebuințat agent de nitrare este acidul azotic singur sau în amestec cu acidul sulfuric.

Acidul azotic singur este un agent de nitrare slab, întrucît, pe măsură ce se produce reacția de nitrare, acidul se diluează cu apa formată din reacție. Pentru a termina reacția ar fi necesară întrebuințarea unor excese foarte mari de acid azotic, de aceea se menține concentrația acidului azotic, introducîndu-se un agent de deshidratare (de obicei acid sulfuric) sau eliminîndu-se în mod continuu apa formată (de exemplu prin distilare azeotropă).

Întrebuințarea amestecurilor de acizi azotic și sulfuric este mai avantajoasă decît întrebuințarea unui mare exces de acid azotic, care ar avea ca urmare formarea de polinitroderivați. Pe de altă parte, acidul sulfuric este mai ieftin și poate fi recuperat mai ușor, iar amestecul nitrant uzual nu este corosiv, ceea ce permite folosirea aparaturii de oțel. De asemenea, în aceste condiții, reacția de nitrare poate fi mai ușor controlată, evitîndu-se reacțiile de oxidare secundară.

Amestecuri nitrante care conțin acid azotic anhidru se prepară și prin tratarea azotaților de sodiu sau de potasiu cu un exces de acid sulfuric.

Dintre agenții de nitrare enumerați, azotații de acetil $CH_3 - COONO_2$ și de benzoil $C_6H_5COONO_2$ sînt agenți de nitrare energici și se întrebuințează în soluție cu tetraclorură de carbon sau cu acid acetic, la temperaturi relativ

joase (0...—15°C). În cazul nitrării aminelor cu acești esteri, pot avea loc simultan o reacție de nitrare și una de acilare; astfel, se poate obține din anilină *o*-nitro-acetanilidă.

Oxizii de azot, NO_2 (hipoazotida) și N_2O_4 (tetroxidul de azot), pot da reacții de nitrare în prezența acidului sulfuric sau a unor catalizatori. Nitrarea benzenului cu tetroxid de azot în prezența acidului sulfuric se formulează astfel:



$$C_6H_6 + N_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + HO{-}SO_2NO_2 + H_2O.$$

Hipoazotida dă nitroderivați cu hidrocarburile parafinice în fază de vapori, la 200—300°C, în prezența oxizilor de arsen sau de antimoniu folosiți drept catalizatori.

2) *Date termochimice privind reacțiile de nitrare.* Toate tipurile de reacții de nitrare enumerate mai sus sînt puternic exoterme ($\Delta H = -20$ pînă la circa 40 kcal/mol).

Astfel, căldura reacției de nitrare a metanului în nitrometan este de circa —30 kcal/mol, a etanului de circa —40 kcal/mol [1], a benzenului în nitrobenzen de circa —27 kcal/mol, a nitrobenzenului în orto-dinitrobenzen de circa —25 kcal/mol, iar în meta-dinitro-benzen de circa —21 kcal/mol, a toluenului în orto-mono-nitrotoluen de circa —25 kcal/mol, în meta-mono-nitrotoluen de circa —29 kcal/mol și în para-mono-nitrotoluen de circa —33 kcal/mol etc.

Se cunosc puține date privind variația energiei libere (ΔZ°) în reacțiile de nitrare și aproape de loc relații privind variația acesteia cu temperatura pentru diferite tipuri de procese de nitrare.

La evaluarea efectului termic global în cursul acestor procese trebuie să se țină seama de efectele termice datorite celorlalte reacții paralele posibile (oxidare, cracare), cît și de efectele termice care însoțesc schimbările de stare în sistemul de faze în care are loc reacția (călduri de dizolvare și de diluare ale reactanților).

Astfel, la reacțiile de nitrare cu amestec nitrant H_2SO_4—HNO_3 (în fază lichidă), efectul termic global este rezultatul însumării algebrice a efectului termic datorit diluării amestecului nitrant inițial, minus efectul termic datorit diluării amestecului de acizi final, minus efectul termic corespunzător diluării acidului azotic care a reacționat și plus efectul termic propriu-zis al reacției de nitrare.

Importanța efectului termic la diluarea amestecurilor de acizi sulfuric și azotic utilizate la nitrare se poate vedea în graficul din figura 107.

3) *Cinetica și mecanismul reacțiilor de nitrare* [2]. Deși după lucrările clasice ale lui M. Konovalov și W. Markovnikov au apărut în literatură un mare număr de studii — mai mult sau mai puțin cantitative — despre reacțiile de nitrare, datele indicate nu permit decît rareori cunoașterea tipului cinetic al reacțiilor, valoarea energiei de activare sau viteza de reacție în anumite condiții de lucru reproductibile.

---

[1] P. Groggins, *loc. cit.*, p. 93. Date calculate pe baza căldurilor de formare ale reactanților și considerînd căldura de formare a acidului azotic liq. de circa 41 kcal/mol; Halcemb, Dorsey, Ind. Eng. Chem., vol. 41 (1949), p. 2788.

[2] A. Titov, J. Obscei himii SSSR, vol. 19 (1949), p. 1464; Izv. Acad. Nauk SSSR, vol. 81 (1951), p. 1085.

Într-adevăr, în foarte multe din aceste lucrări se prezintă distribuția produșilor și se deduc viteze „relative“ de reacție și nu viteze globale efective exprimate în unitățile de măsură curent utilizate în calculele de proiectare (unitate greutate substanță transformată sau produsă/unitate volum reactor/unitate timp). Este adevărat că încă și acum cele mai multe din instalațiile de nitrare sînt discontinue și pun probleme de proiectare relativ mai simple.

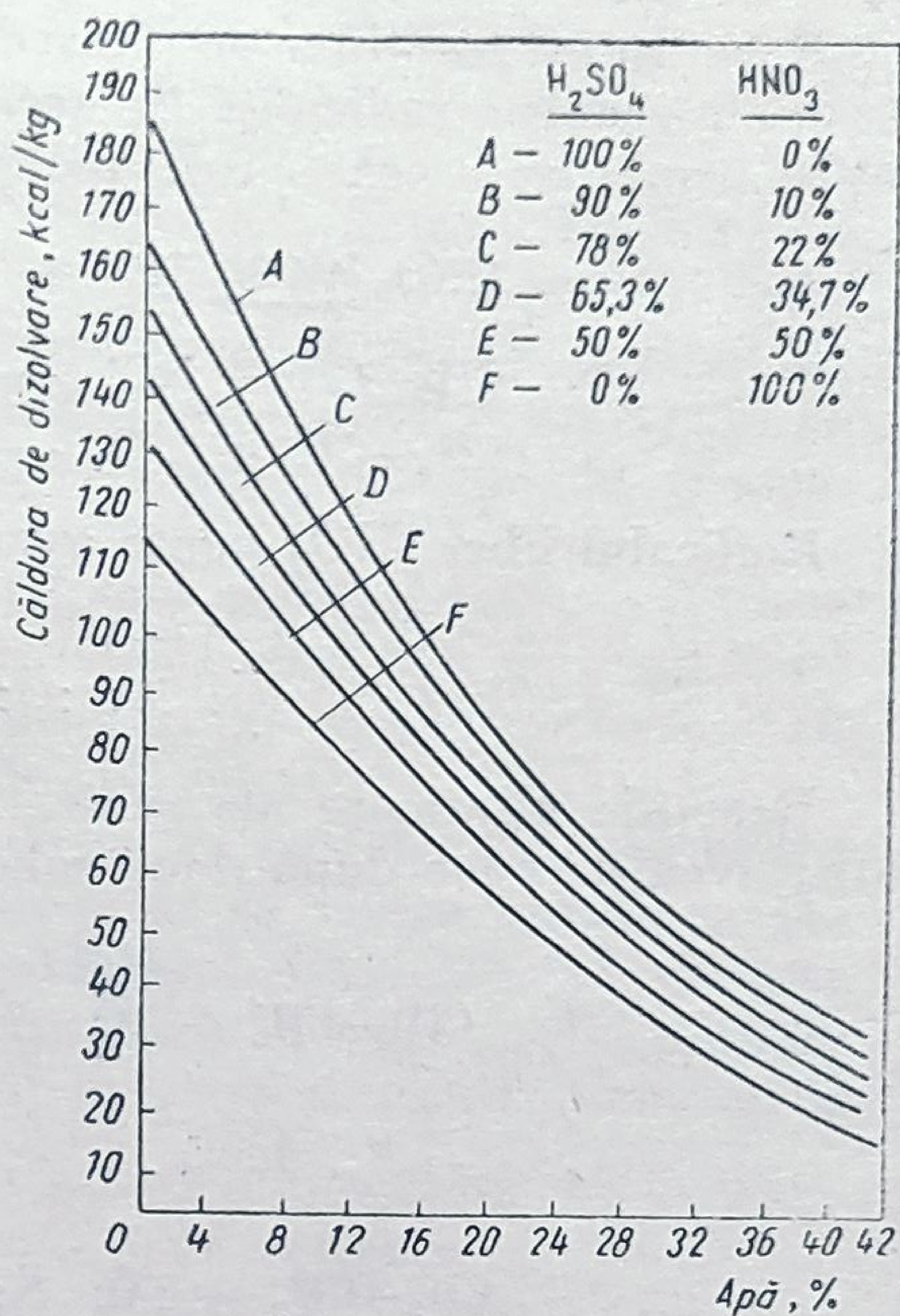


Fig. 107. Căldurile de diluare ale amestecurilor $H_2SO_4 + HNO_3$ în diverse proporții.

Diversitatea condițiilor de lucru aplicate cît și diversitatea structurilor combinațiilor supuse reacțiilor de nitrare face de asemenea dificilă sistematizarea rezultatelor publicate.

În cazul alcanilor inferiori, se aplică industrial procedee de nitrare în fază gazoasă în sistem dinamic, la temperaturi între 150 și 500°C.

După unii autori, energia de activare a reacției de nitrare a metanului în condițiile menționate este de circa 52 kcal/mol, pe cînd în cazul propanului și butanului această energie de activare are valori apreciabil mai mici. În cazul omologilor superiori, diferențele dintre doi termeni tind însă să devină din ce în ce mai mici[1].

Aceste date experimentale au dus la cîteva observații — calitative — asupra cineticii reacțiilor de nitrare în fază gazoasă a alcanilor inferiori (C_1 — C_5).

În intervalul de temperatură 150—475°C, vitezele reacțiilor de nitrare sînt apreciabil mai mari decît vitezele reacțiilor de descompunere termică ale alcanilor utilizați ca materie primă.

În același interval de temperatură, vitezele reacțiilor de oxidare și de descompunere termică a produșilor de oxidare cît și a nitroderivaților formați simultan sînt de o ordine de mărime comparabilă cu aceea din cazul reacțiilor de nitrare.

Viteza reacțiilor de nitrare ulterioară, tot în fază gazoasă, a mononitro-alcanilor, în dinitro-alcani este mult mai mică decît aceea de nitrare a hidrocarburilor inițiale.

În prezența halogenilor (Cl_2, Br_2) sau a oxigenului, care în acest caz joacă rolul de promotori, crește viteza reacțiilor de nitrare. În cataliză eterogenă, în prezența catalizatorilor solizi se mărește mai mult viteza reacțiilor de oxidare decît a celor de nitrare.

---

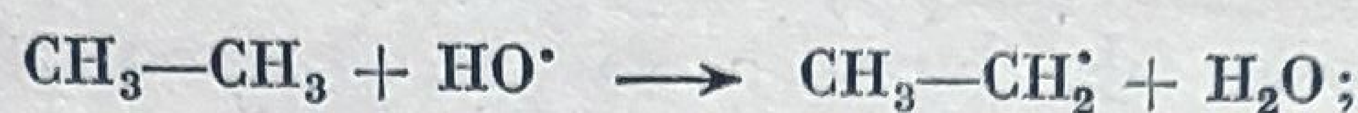
[1] Th. Boyd, H. Hoss, Ind. Engng. Chem., vol. 34 (1942), p. 300; G. Geiseler, Angew. Chem., vol. 67 (1955), p. 272; Boelman, J. Org. Chem., vol. 17 (1962), p. 909.

Viteza substituției cu grupe nitro a atomilor de hidrogen variază (la 300°C), ca și în alte reacții de substituție, în ordinea $v_{primar} < v_{secundar} < v_{terțiar}$.

Aceste diferențe de viteză tind să dispară la temperaturi ridicate (peste 400—500°C).

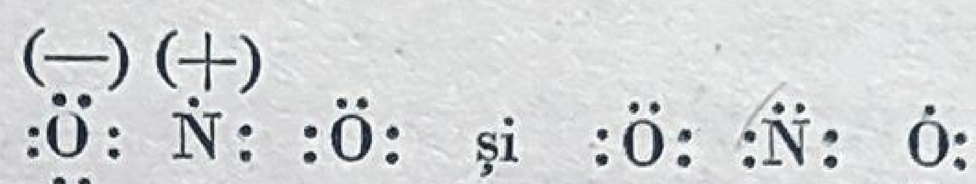
Mecanismul reacțiilor de nitrare a alcanilor cu acid azotic în fază gazoasă este un mecanism radicalic. În această ipoteză, în cazul nitrării etanului, s-a propus următoarea schemă de reacții:



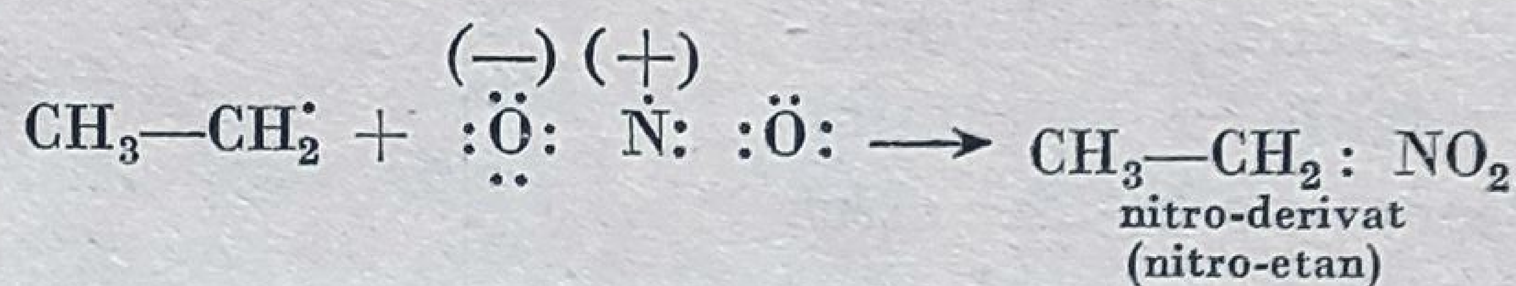




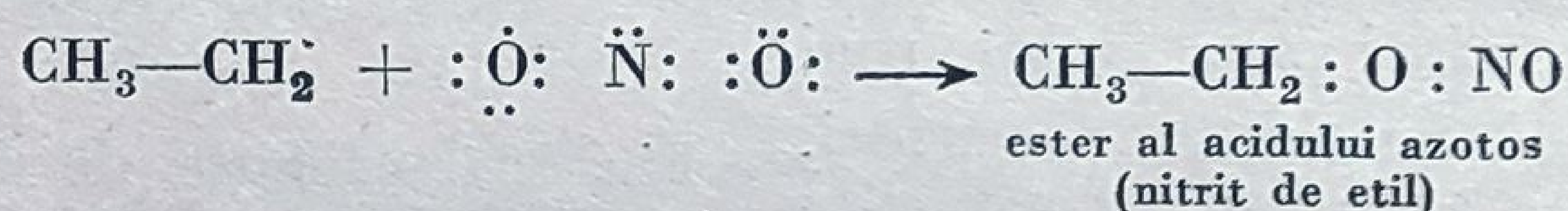
Radicalul liber $\cdot NO_2$ poate avea însă următoarele configurații electronice:



Reacțiile ulterioare ale radicalilor liberi alchil cu radicalul liber $\cdot NO_2$ ar putea avea deci loc după două scheme diferite:



și



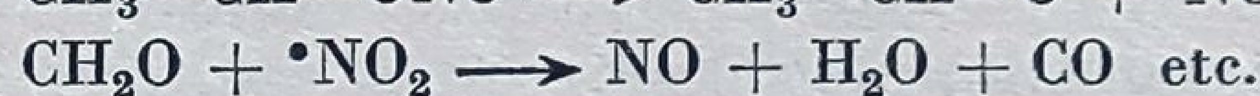
La temperatura la care are loc reacția, esterii alchilici ai acidului azotos se descompun după schema:











În felul acesta se poate explica formarea produșilor oxigenați și a nitro-derivaților cu un număr mai mic de atomi de carbon decît ai hidrocarburii inițiale.

Formarea alchenelor, constatată uneori experimental, se explică prin reacțiile bine cunoscute de disproporționare ale radicalilor liberi.

Mecanismul reacțiilor de nitrare cu acid azotic diluat în fază lichidă sub presiune în cazul alcanilor superiori, a ciclohexanului în nitrociclohexan și a toluenului în fenil-nitrometan, decurge așa cum s-a arătat, de asemenea, prin intermediul radicalilor liberi.

În cazul alcanilor superiori, procedeul de nitrare în fază lichidă nu este aplicat industrial datorită vitezelor mici de reacție determinate de solubilitatea reciprocă redusă a reactanților.

În cazul ciclohexanului se pare însă că se aplică un procedeu de nitrare continuu cu acid azotic diluat (45 — 75% conc.) la 100—200°C și 2 — 10 at, în scopul fabricării nitro-ciclohexanului, materie primă pentru industria fibrelor sintetice.

În cazul *combinațiilor aromatice* se aplică industrial, de mult timp, procedee de nitrare în fază lichidă cu acid azotic sau cu amestecuri de acid azotic și sulfuric, a căror cinetică este în cîteva cazuri mult mai bine cunoscută.

S-a constatat astfel că viteza reacțiilor de nitrare a hidrocarburilor aromatice cu acid azotic — într-un mare exces menținut constant — este independentă de concentrația hidrocarburii aromatice (cinetică de ordinul 0). În aceleași condiții, viteza reacțiilor de nitrare a combinațiilor aromatice cu reactivitate scăzută, de exemplu derivați halogenați, este funcție de concentrația și natura compusului aromatic.

Viteza reacțiilor de nitrare cu amestecuri de acid azotic și sulfuric („amestecuri nitrante") este cu mult mai mare — în unele cazuri atît de mare încît nu poate fi măsurată — și variază atît cu concentrația compusului aromatic cît și cu concentrația acidului azotic (cinetica de ordinul II)[1].

S-a determinat astfel viteza reacției de nitrare cu amestec de acid azotic și sulfuric a nitrobenzenului la 25°C și s-a constatat că viteza acestei reacții variază mult cu concentrația apei existente în sistem[2]. Reprezentînd variația constantei de viteză k a reacției cu concentrația acidului sulfuric din amestecul nitrant, se constată că aceasta crește mult în zona concentrațiilor, de la 80 la 90%, și apoi scade așa cum se vede în graficul din figura 108.

Se constată deci că viteza crește foarte mult (de circa 3 000 de ori) atunci cînd concentrația acidului sulfuric crește de la 80 la 90% și apoi scade din nou atunci cînd concentrația acidului continuă să crească peste 90%.

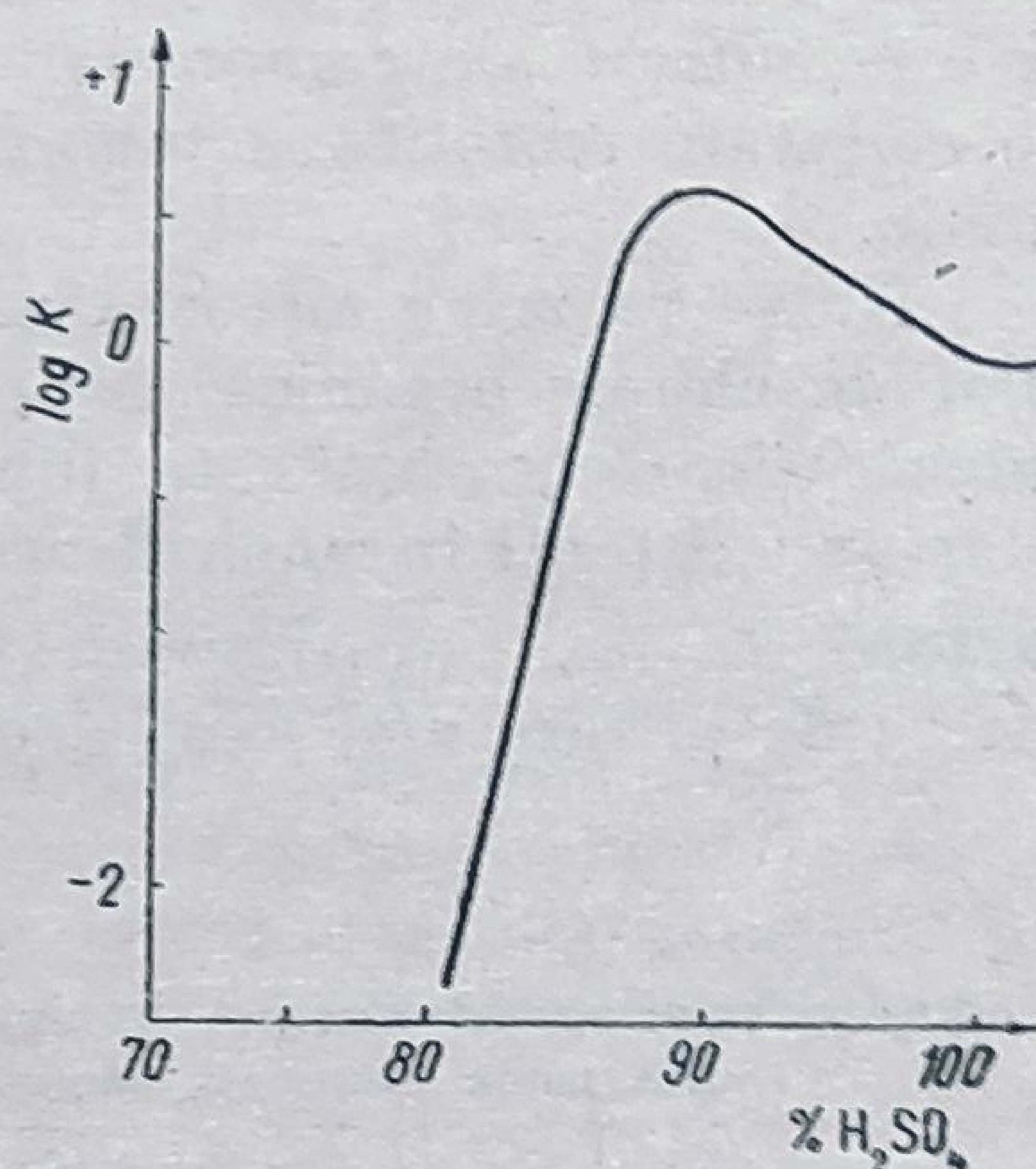
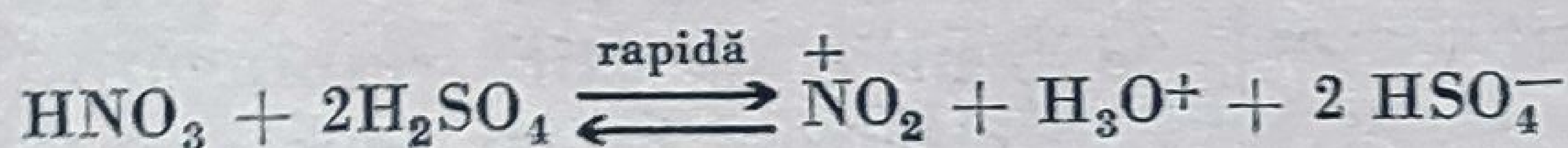


Fig. 108. Variația constantei de viteză a reacției de nitrare a nitro-benzenului cu concentrația H_2SO_4 utilizat în amestecul nitrant.

Fenomenul acesta se explică prin faptul că specia moleculară care reacționează în reacția de nitrare a combinațiilor aromatice este — așa cum s-a dovedit prin numeroase metode fizice — ionul nitroniu $\overset{+}{N}O_2$.

Acesta se formează în următoarea reacție reversibilă dintre acidul azotic și sulfuric care cedează un proton primului acid :



$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \overset{\text{rapidă}}{\rightleftharpoons} \overset{+}{N}O_2 + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$$

Echilibrul reprezentat prin ecuația de mai sus este cu atît mai deplasat către dreapta — către formare de ioni nitroniu — cu cît în sistem se află mai puțină apă și concentrația acidului sulfuric este mai mare.

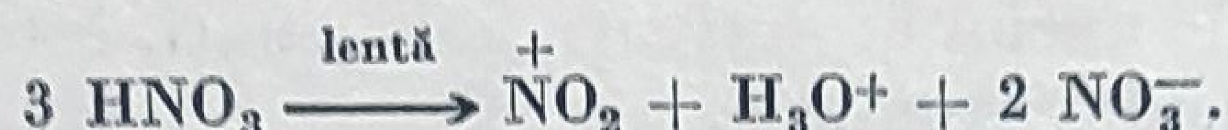
---

[1] E. Hughes, C. Ingold, J. Chem. Soc. (1950), p. 2400.
[2] Kharasch, Westheimer, J. Am. Chem. Soc., vol. 68 (1946), p. 1871.

Astfel, în prezența unui acid sulfuric de 86% concentrație se disociază în ioni nitroniu circa 15% din acidul azotic, pe cînd în prezența unui acid sulfuric de 90% concentrație peste 98% din acidul azotic este disociat în ioni nitroniu.

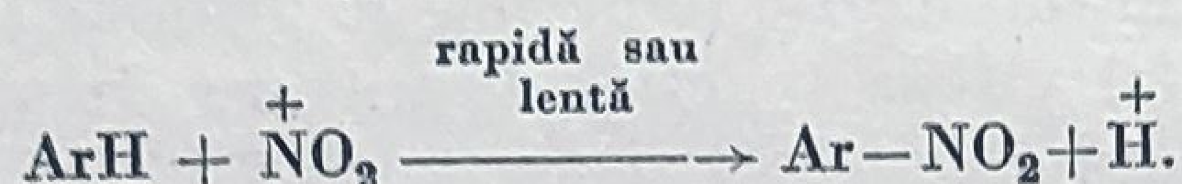
În realitate, o corelație mai exactă există între funcția de aciditate a acidului sulfuric și viteza reacției. La concentrații de acid sulfuric mai mari de 90%, viteza reacției de nitrare scade, pentru că la aceste concentrații devine apreciabilă viteza reacției concurente posibile de adiție a protonilor la compusul aromatic.

Prezența ionilor nitroniu a fost pusă în evidență și în acid azotic pur (de 100% concentrație), unde se formează în concentrații mici după reacția :



$$3\ HNO_3 \xrightarrow{\text{lentă}} \overset{+}{N}O_2 + H_3O^+ + 2\ NO_3^-.$$

Viteza globală și tipul cinetic al reacției de nitrare depinde de raportul dintre viteza reacției de formare a ionului nitroniu și viteza reacției de substituție a acestuia la nucleul aromatic :



$$ArH + \overset{+}{N}O_2 \xrightarrow{\text{rapidă sau lentă}} Ar-NO_2 + \overset{+}{H}.$$

În funcție de mediul reacției și de reactivitatea mai mare sau mai mică a compusului aromatic, una sau alta din aceste reacții pot fi determinante de viteză.

4) *Viteze relative de nitrare a compușilor aromatici*[1]. Studiul vitezelor relative de nitrare ale compușilor aromatici se încadrează în numeroase probleme de cercetare teoretice și tehnologice clasice privind substituția în nucleul aromatic.

Nu se va relua aici discuția problemelor teoretice care fac obiectul cursurilor de chimie organică. Se reamintește numai că viteza acestor procese de substituție electrofilă este funcție, printre altele, de polaritatea substituenților preexistenți în nucleul aromatic, de polaritatea mediului de reacție și de factorii sterici. Substituenții respingători de electroni ($\overline{O}$, alchil) determină viteze de nitrare mai mari decît ale benzenului, iar substituenții atrăgători de electroni ($-NO_2$, $-COOH$, $+\overset{+}{N}R_3$, halogenii) determină viteze de nitrare mai mici decît ale benzenului, așa cum se vede în tabela 39.

Substituenții din prima categorie — atît respingători de electroni cît și halogeni — determină mărirea selectivă a vitezei reacțiilor de nitrare în pozițiile orto și para față de viteza de substituție în poziția meta.

Tabela 39

Viteze relative de nitrare, la mononitroderivat, ale unor compuși aromatici

Compusul	Viteză relativă de nitrare
C_6H_6	1
$C_6H_5-CH_3$	22
$C_6H_5-C(CH_3)_3$	15,7
C_6H_5-Cl	0,033
$C_6H_5COOC_2H_5$	0,0036

[1] N. Vorojțov, *loc. cit.*; K. Nelson, H. Brown în B. Brooks, *Chimia Hidrocarburilor din Petrol*, vol. 3, *loc. cit.*, p. 465.

Substituenții din a doua categorie determină mărirea vitezei de nitrare în poziția meta față de viteza de substituție în pozițiile orto și para.

Distribuția izomerilor obținuți la nitrare a unor derivați monosubstituiți este dată în tabela 40.

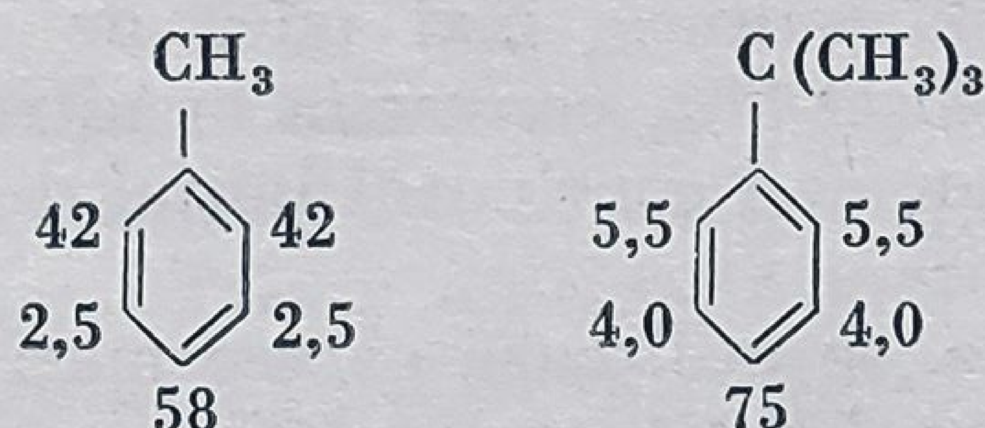
Tabela 40

Distribuția izomerilor obținuți la nitrarea unor derivați monosubstituiți

Compusul	% orto	% meta	% para
$C_6H_5CH_3$	58,5	4,4	37,1
$C_6H_5C(CH_3)_3$	15,8	11,5	72,7
C_6H_5Cl	20,6	0,9	69,5
C_6H_5COOH	18,5	80,2	1,3
$C_6H_5NO_2$	6,4	93,3	0,3

În cazul reacției de nitrare, schimbarea naturii agentului de nitrare nu modifică, practic, distribuția izomerilor obținuți în reacția de substituție. Astfel, nitrarea toluenului cu acid azotic în amestec cu acid sulfuric și cu azotat de acetil duce, practic, la aceeași distribuție a produșilor de reacție.

Vitezele relative de substituție a grupei nitro în diverse poziții ale toluenului, față de viteza reacției de substituție a grupei nitro în benzen, sînt arătate mai jos :



Viteza reacțiilor de substituție a unei grupe nitro crește cu numărul de cicluri aromatice existente. Astfel, viteza reacției de nitrare a naftalinei (în α-mononitro-naftalină) este mai mare decît viteza reacției de nitrare a benzenului.

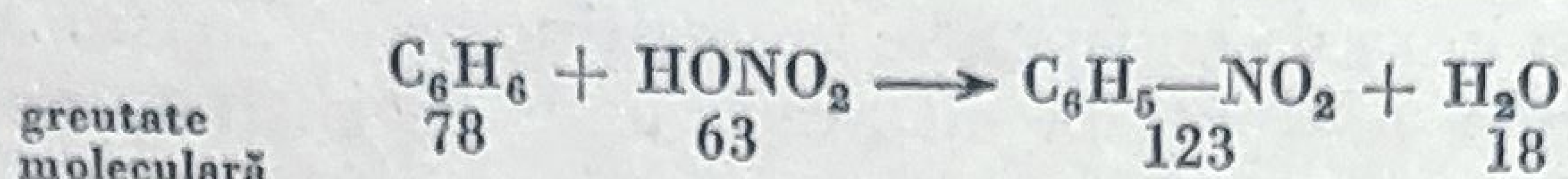
5) *Amestecul nitrant*[1]. Randamentul și conversia în nitro-derivați (mononitro-derivați sau polinitro-derivați) depind, între alți factori, de compoziția amestecului nitrant și de cantitatea în care acesta este întrebuințat față de compusul organic supus nitrării.

Compoziția amestecurilor nitrante este determinată de raporturile în care se găsesc cei trei componenți ai săi : HNO_3, H_2SO_4 și H_2O. Pentru prepararea acestor amestecuri se utilizează acizi cu concentrații foarte diferite, după cum provin din fabricație curentă sau din amestecuri nitrante întrebuințate în operațiile precedente.

Se utilizează astfel acid sulfuric tehnic cu concentrația 92 — 94%, „monohidrat" de circa 99,5% sau oleum conținînd 20 — 60% SO_3; concentrația acidului azotic tehnic poate fi de circa 70% ($\rho_4^{20} = 1{,}42$) sau 99,6% ($\rho_4^{20} =$ $= 1{,}52$).

[1] P. Groggins. *Procese unitare în sinteza organică, loc. citat.*, p. 101.

Dacă se consideră reacția de nitrare a benzenului în mono-nitro-benzen:



$$C_6H_6 + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

greutate moleculară: 78, 63, 123, 18

și se utilizează pentru aceasta un amestec nitrant avînd următoarea compoziție:

H_2SO_4	60%
HNO_3	32%
H_2O	8%

cantitatea de apă rezultată în reacție, cînd se întrebuințează proporții stoechiometrice de acid azotic și de benzen, va fi pentru 100 părți amestec nitrant (conținînd 32% HNO_3) de:

$$\frac{63}{18} = \frac{32}{x}; \quad x = 9{,}14 \text{ părți apă.}$$

Considerînd și apa existentă inițial în amestecul nitrant (8%), raportul dintre acidul sulfuric și conținutul în apă al amestecului de acizi la sfîrșitul reacției va fi $\frac{60}{9{,}14 + 8} = 3{,}5$, ceea ce corespunde unei concentrații finale a acidului sulfuric de 77,9%.

În practică se folosește un ușor exces de acid azotic de 2 pînă la 5% față de cantitatea teoretică, obținîndu-se o conversie a hidrocarburii în nitro-derivați de circa 95%. Raportul de mai sus este, în aceste condiții, de 3,59.

Dacă pentru nitrarea benzenului se utilizează amestecuri nitrante cu un conținut procentual de acid sulfuric mai mic, de exemplu cu compoziția: H_2SO_4 54%, HNO_3 38%, H_2O 8%, conversia în nitro-benzen este mai mică decît în exemplul precedent, deși conținutul inițial de apă este același în ambele amestecuri.

Dacă, pe de altă parte, se utilizează excese mari de acid sulfuric, capacitatea de producție a nitro-derivaților pentru aceeași cantitate de amestec nitrant va fi prea mică, se vor produce cantități mari de acid epuizat și procedeul nu va fi economic.

Pentru a introduce o a doua grupă nitro în nucleul benzenic, se utilizează amestecuri nitrante cu compoziția:

75% H_2SO_4, 20% HNO_3, 5% H_2O,

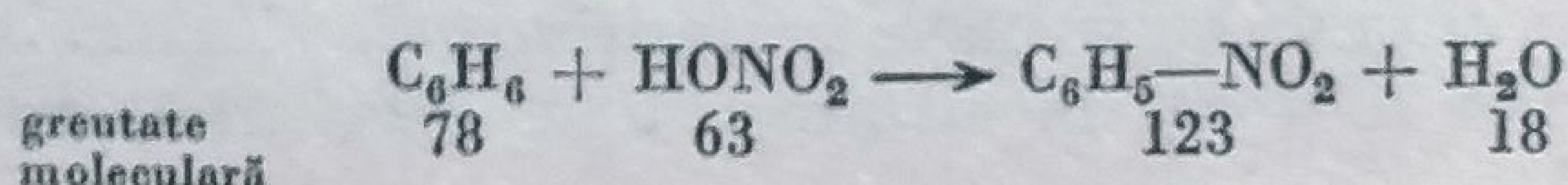
în care raportul dintre acidul sulfuric și conținutul final în apă este mult mai mare (7,36); în unele procedee acest raport poate atinge 11 — 12.

Prin urmare, compoziția optimă a amestecului nitrant este determinată de acest raport, care reprezintă o măsură a concentrației acidului în amestecul rezidual.

Acidul azotic din amestecul nitrant nu este întotdeauna complet utilizat; astfel, în cazul nitrării benzenului, compoziția acidului rezidual este, în general, următoarea:

H_2SO_4	80—85%
HNO_3	3— 0%
H_2O	17—15%

Dacă se consideră reacția de nitrare a benzenului în mono-nitro-benzen :



$$C_6H_6 + HONO_2 \longrightarrow C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

greutate moleculară 78 63 123 18

și se utilizează pentru aceasta un amestec nitrant avînd următoarea compoziție :

H_2SO_4	60%
HNO_3	32%
H_2O	8%

cantitatea de apă rezultată în reacție, cînd se întrebuințează proporții stoechiometrice de acid azotic și de benzen, va fi pentru 100 părți amestec nitrant (conținînd 32% HNO_3) de :

$$\frac{63}{18} = \frac{32}{x}; \; x = 9{,}14 \text{ părți apă.}$$

Considerînd și apa existentă inițial în amestecul nitrant (8%), raportul dintre acidul sulfuric și conținutul în apă al amestecului de acizi la sfîrșitul reacției va fi $\frac{60}{9{,}14 + 8} = 3{,}5$, ceea ce corespunde unei concentrații finale a acidului sulfuric de 77,9%.

În practică se folosește un ușor exces de acid azotic de 2 pînă la 5% față de cantitatea teoretică, obținîndu-se o conversie a hidrocarburii în nitro-derivați de circa 95%. Raportul de mai sus este, în aceste condiții, de 3,59.

Dacă pentru nitrarea benzenului se utilizează amestecuri nitrante cu un conținut procentual de acid sulfuric mai mic, de exemplu cu compoziția : H_2SO_4 54%, HNO_3 38%, H_2O 8%, conversia în nitro-benzen este mai mică decît în exemplul precedent, deși conținutul inițial de apă este același în ambele amestecuri.

Dacă, pe de altă parte, se utilizează excese mari de acid sulfuric, capacitatea de producție a nitro-derivaților pentru aceeași cantitate de amestec nitrant va fi prea mică, se vor produce cantități mari de acid epuizat și procedeul nu va fi economic.

Pentru a introduce o a doua grupă nitro în nucleul benzenic, se utilizează amestecuri nitrante cu compoziția :

75% H_2SO_4, 20% HNO_3, 5% H_2O,

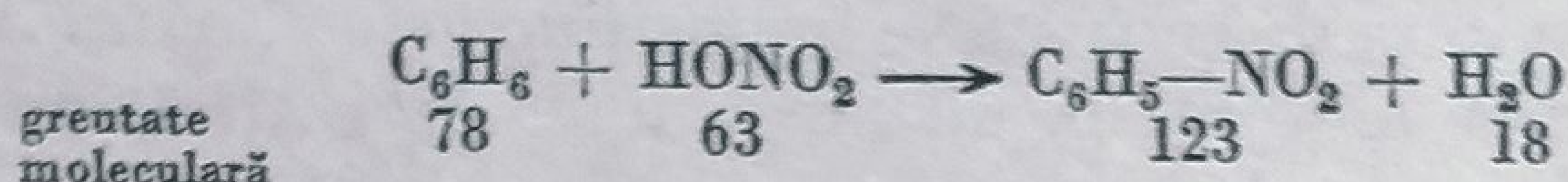
în care raportul dintre acidul sulfuric și conținutul final în apă este mult mai mare (7,36) ; în unele procedee acest raport poate atinge 11 — 12.

Prin urmare, compoziția optimă a amestecului nitrant este determinată de acest raport, care reprezintă o măsură a concentrației acidului în amestecul rezidual.

Acidul azotic din amestecul nitrant nu este întotdeauna complet utilizat; astfel, în cazul nitrării benzenului, compoziția acidului rezidual este, în general, următoarea :

H_2SO_4	80—85%
HNO_3	3— 0%
H_2O	17—15%

Dacă se consideră reacția de nitrare a benzenului în mono-nitro-benzen :



$$\underset{78}{C_6H_6} + \underset{63}{HONO_2} \longrightarrow \underset{123}{C_6H_5{-}NO_2} + \underset{18}{H_2O}$$

greutate moleculară

și se utilizează pentru aceasta un amestec nitrant avînd următoarea compoziție :

H_2SO_4............ 60%
HNO_3............ 32%
H_2O 8%

cantitatea de apă rezultată în reacție, cînd se întrebuințează proporții stoechiometrice de acid azotic și de benzen, va fi pentru 100 părți amestec nitrant (conținînd 32% HNO_3) de :

$$\frac{63}{18} = \frac{32}{x};\ x = 9{,}14 \text{ părți apă.}$$

Considerînd și apa existentă inițial în amestecul nitrant (8%), raportul dintre acidul sulfuric și conținutul în apă al amestecului de acizi la sfîrșitul reacției va fi $\frac{60}{9{,}14 + 8} = 3{,}5$, ceea ce corespunde unei concentrații finale a acidului sulfuric de 77,9%.

În practică se folosește un ușor exces de acid azotic de 2 pînă la 5% față de cantitatea teoretică, obținîndu-se o conversie a hidrocarburii în nitro-derivați de circa 95%. Raportul de mai sus este, în aceste condiții, de 3,59.

Dacă pentru nitrarea benzenului se utilizează amestecuri nitrante cu un conținut procentual de acid sulfuric mai mic, de exemplu cu compoziția : H_2SO_4 54%, HNO_3 38%, H_2O 8%, conversia în nitro-benzen este mai mică decît în exemplul precedent, deși conținutul inițial de apă este același în ambele amestecuri.

Dacă, pe de altă parte, se utilizează excese mari de acid sulfuric, capacitatea de producție a nitro-derivaților pentru aceeași cantitate de amestec nitrant va fi prea mică, se vor produce cantități mari de acid epuizat și procedeul nu va fi economic.

Pentru a introduce o a doua grupă nitro în nucleul benzenic, se utilizează amestecuri nitrante cu compoziția :

75% H_2SO_4, 20% HNO_3, 5% H_2O,

în care raportul dintre acidul sulfuric și conținutul final în apă este mult mai mare (7,36); în unele procedee acest raport poate atinge 11 — 12.

Prin urmare, compoziția optimă a amestecului nitrant este determinată de acest raport, care reprezintă o măsură a concentrației acidului în amestecul rezidual.

Acidul azotic din amestecul nitrant nu este întotdeauna complet utilizat ; astfel, în cazul nitrării benzenului, compoziția acidului rezidual este, în general, următoarea :

H_2SO_4	80—85%
HNO_3	3— 0%
H_2O	17—15%

Acidul epuizat este reîntrebuinţat după ce i se mai adaugă acid azotic. Amestecurile nitrante preparate din acizi reziduali cu un conţinut mai mare în apă au capacităţi calorice mari şi călduri de diluare mici.

În general, conducerea reacţiei de nitrare nu este uşoară, din cauza dificultăţilor de eliminare rapidă a căldurii dezvoltate în cursul reacţiei. Efectul termic este datorit însă, nu numai căldurii degajate de reacţia exotermă, ci şi căldurii apreciabile de diluare a acidului sulfuric cu apa formată în reacţie. Cînd se utilizează amestecuri nitrante cu un conţinut iniţial în apă mai mare (cum sînt cele preparate din acizi reziduali), efectul termic al reacţiei este mai mic şi reacţia poate fi condusă mai uşor.

Din punctul de vedere al conducerii reacţiei este deci mai avantajos să se facă nitrarea cu amestecuri nitrante mai diluate şi la temperaturi mai înalte, decît să se lucreze cu amestecuri nitrante cu o concentraţie mai mare în acizi, la temperaturi mai joase.

Recuperarea şi utilizarea acizilor reziduali are mare importanţă pentru aplicarea economică a procedeelor de nitrare. Amestecurile nitrante reziduale provenind de la nitrarea hidrocarburilor conţin cantităţi mai mici de acid azotic decît cele care provin de la fabricarea esterilor nitrici ai glicerinei sau ai celulozei. Acidul azotic rămas în amestec se găseşte sub formă de sulfat de nitrozil ($HOSO_3NO$); acesta se descompune mai ales în acizi diluaţi; de aceea este necesar, pentru a se recupera acidul azotic din amestecurile nitrante reziduale, ca acestea să fie întîi diluate (sub 70%) şi apoi încălzite, pentru a se evacua acidul azotic şi vaporii nitroşi din amestec.

Vaporii nitroşi (NO şi NO_2) sînt apoi absorbiţi în acid azotic diluat (35—55%). Oxidarea ulterioară cu aer a oxidului de azot (NO) în hipoazotidă (NO_2) măreşte concentraţia acidului azotic recuperat.

6) *Temperatura*. Acest factor are foarte mare importanţă pentru mersul reacţiei. Temperatura optimă variază cu natura substanţei şi cu concentraţia amestecului nitrant, în limite foarte largi (—10 pînă la +120°C).

Regimul de temperatură stabilit trebuie respectat cu stricteţe; scăderea temperaturii sub un anumit nivel micşorează viteza de reacţie şi provoacă acumularea de amestec nitrant; această acumulare poate produce, la o nouă ridicare a temperaturii, explozii violente. Pe de altă parte, temperaturile prea înalte favorizează reacţiile secundare de oxidare, care scad randamentul şi impurifică produsul final.

Realizarea unei viteze de reacţie potrivite, astfel încît căldura de reacţie să poată fi eliminată fără ridicări bruşte de temperatură, depinde în mare măsură şi de eficacitatea agitaţiei dintre reactanţi. În general, reacţiile de nitrare în fază lichidă se fac în sisteme eterogene formate dintr-o fază organică (materie primă şi nitroderivat) şi o fază anorganică (amestec nitrant) foarte puţin miscibile una cu alta. Reacţia de nitrare are loc în ambele faze, viteza reacţiei de nitrare în faza acid fiind de cîteva ori mai mare decît viteza reacţiei de nitrare în faza organică. Saturaţia acestei faze în compus organic se realizează cu atît mai uşor, cu cît se asigură o suprafaţă de contact mai mare între reactanţi, prin emulsionarea amestecului de reacţie.

Acidul epuizat este reîntrebuințat după ce i se mai adaugă acid azotic. Amestecurile nitrante preparate din acizi reziduali cu un conținut mai mare în apă au capacități calorice mari și călduri de diluare mici.

În general, conducerea reacției de nitrare nu este ușoară, din cauza dificultăților de eliminare rapidă a căldurii dezvoltate în cursul reacției. Efectul termic este datorit însă, nu numai căldurii degajate de reacția exotermă, ci și căldurii apreciabile de diluare a acidului sulfuric cu apa formată în reacție. Cînd se utilizează amestecuri nitrante cu un conținut inițial în apă mai mare (cum sînt cele preparate din acizi reziduali), efectul termic al reacției este mai mic și reacția poate fi condusă mai ușor.

Din punctul de vedere al conducerii reacției este deci mai avantajos să se facă nitrarea cu amestecuri nitrante mai diluate și la temperaturi mai înalte, decît să se lucreze cu amestecuri nitrante cu o concentrație mai mare în acizi, la temperaturi mai joase.

Recuperarea și utilizarea acizilor reziduali are mare importanță pentru aplicarea economică a procedeelor de nitrare. Amestecurile nitrante reziduale provenind de la nitrarea hidrocarburilor conțin cantități mai mici de acid azotic decît cele care provin de la fabricarea esterilor nitrici ai glicerinei sau ai celulozei. Acidul azotic rămas în amestec se găsește sub formă de sulfat de nitrozil ($HOSO_3NO$); acesta se descompune mai ales în acizi diluați; de aceea este necesar, pentru a se recupera acidul azotic din amestecurile nitrante reziduale, ca acestea să fie întîi diluate (sub 70%) și apoi încălzite, pentru a se evacua acidul azotic și vaporii nitroși din amestec.

Vaporii nitroși (NO și NO_2) sînt apoi absorbiți în acid azotic diluat (35—55%). Oxidarea ulterioară cu aer a oxidului de azot (NO) în hipoazotidă (NO_2) mărește concentrația acidului azotic recuperat.

6) *Temperatura.* Acest factor are foarte mare importanță pentru mersul reacției. Temperatura optimă variază cu natura substanței și cu concentrația amestecului nitrant, în limite foarte largi (—10 pînă la +120°C).

Regimul de temperatură stabilit trebuie respectat cu strictețe; scăderea temperaturii sub un anumit nivel micșorează viteza de reacție și provoacă acumularea de amestec nitrant; această acumulare poate produce, la o nouă ridicare a temperaturii, explozii violente. Pe de altă parte, temperaturile prea înalte favorizează reacțiile secundare de oxidare, care scad randamentul și impurifică produsul final.

Realizarea unei viteze de reacție potrivite, astfel încît căldura de reacție să poată fi eliminată fără ridicări bruște de temperatură, depinde în mare măsură și de eficacitatea agitației dintre reactanți. În general, reacțiile de nitrare în fază lichidă se fac în sisteme eterogene formate dintr-o fază organică (materie primă și nitroderivat) și o fază anorganică (amestec nitrant) foarte puțin miscibile una cu alta. Reacția de nitrare are loc în ambele faze, viteza reacției de nitrare în faza acid fiind de cîteva ori mai mare decît viteza reacției de nitrare în faza organică. Saturația acestei faze în compus organic se realizează cu atît mai ușor, cu cît se asigură o suprafață de contact mai mare între reactanți, prin emulsionarea amestecului de reacție.

b. Procedee industriale de nitrare. Aparatura

Vasele pentru nitrare trebuie dotate cu sisteme de răcire şi de agitare foarte eficace. Ca material de construcţie se utilizează fontă silicioasă, rezistentă la coroziune şi, uneori, oţeluri speciale de crom-nichel. Capacitatea vaselor de nitrare poate atinge 4 000 — 5 000 l.

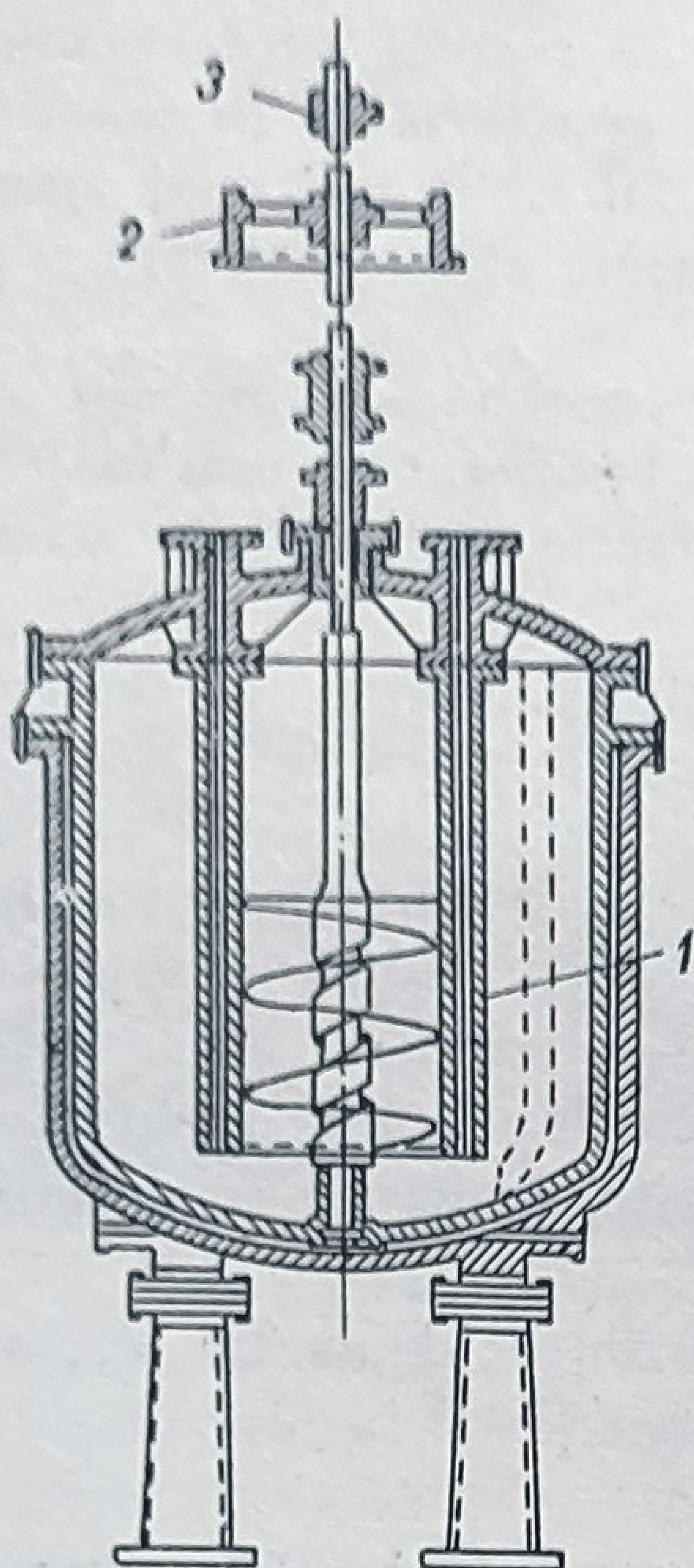


Fig. 109. Vas de nitrare cu manta şi cilindru de răcire: *1* — cilindru de răcire; *2* — roată de transmisie; *3* — lagăr.

Sistemele de răcire prin manta exterioară nu permit utilizarea unor vase de capacităţi mari, datorită disproporţiei dintre mărimea volumului vasului şi mărimea suprafeţei de schimb de căldură.

Pentru a mări suprafaţa de răcire se introduc circuite de răcire interioare. În figura 109 este reprezentat un vas de nitrare care are, pe lîngă mantaua exterioară de răcire, şi un cilindru cu manta dublă în interior, al cărui circuit de răcire este alimentat prin capac.

În acelaşi scop, unele vase de nitrare se construiesc cu pereţi ondulaţi sau cu o serie de serpentine de răcire interioare.

În ce priveşte agitarea, se aplică diferite sisteme: agitarea de tip elice sau de tip şurub, cu cîteva sute de rotaţii pe minut; amestecul reactanţilor se mai poate face în mod foarte eficace prin recircularea lor în reactoare tubulare de un tip diferit de cel menţionat. În unele procedee recente, nitrarea se face în sistem continuu, în reactoare compartimentate. Celelalte elemente ale unei instalaţii de nitrare nu comportă menţiuni speciale.

Sînt necesare vase de depozitare pentru acizi, pentru materia primă şi pentru produse finite, vase de preparare a amestecurilor nitrante, vase de separare a amestecului de reacţie, vase de măsură a reactanţilor, pompe, montejus-uri etc.

1) *Fabricarea nitro-benzenului.* Nitro-benzenul este întrebuinţat, în cea mai mare parte, la fabricarea anilinei şi constituie materia primă de bază pentru un mare număr de materii colorante şi de produse farmaceutice.

Nitrarea benzenului comportă următoarele operaţii: prepararea amestecului nitrant, nitrarea propriu-zisă, separarea, neutralizarea şi rectificarea nitro-benzenului obţinut, recuperarea acizilor din amestecul nitrant epuizat.

Condiţiile exacte de lucru (temperatură, raport de reactanţi) depind în oarecare măsură şi de tipul vasului de nitrare folosit. Reacţia de nitrare se poate face prin procedee discontinue sau continue.

În procedeele discontinue se încarcă vasul de nitrare cu amestec nitrant rezidual, a cărui compoziţie variază în limitele indicate în paragraful precedent; se încălzeşte la 50—55°C şi se adaugă încet, sub agitare puternică, benzenul (pentru un vas de 3 000—5 000 l această operaţie durează 1/2—1 oră).

Se adaugă apoi cantitatea calculată de acid pentru nitrare, conform modului precedent (în acest caz operația durează circa 2—3 ore). După ce s-a terminat adăugarea reactanților, temperatura se ridică la circa 60°C și se încălzește sub agitare încă 2 ore. Timpul total necesar este de 5—6 ore. Se utilizează

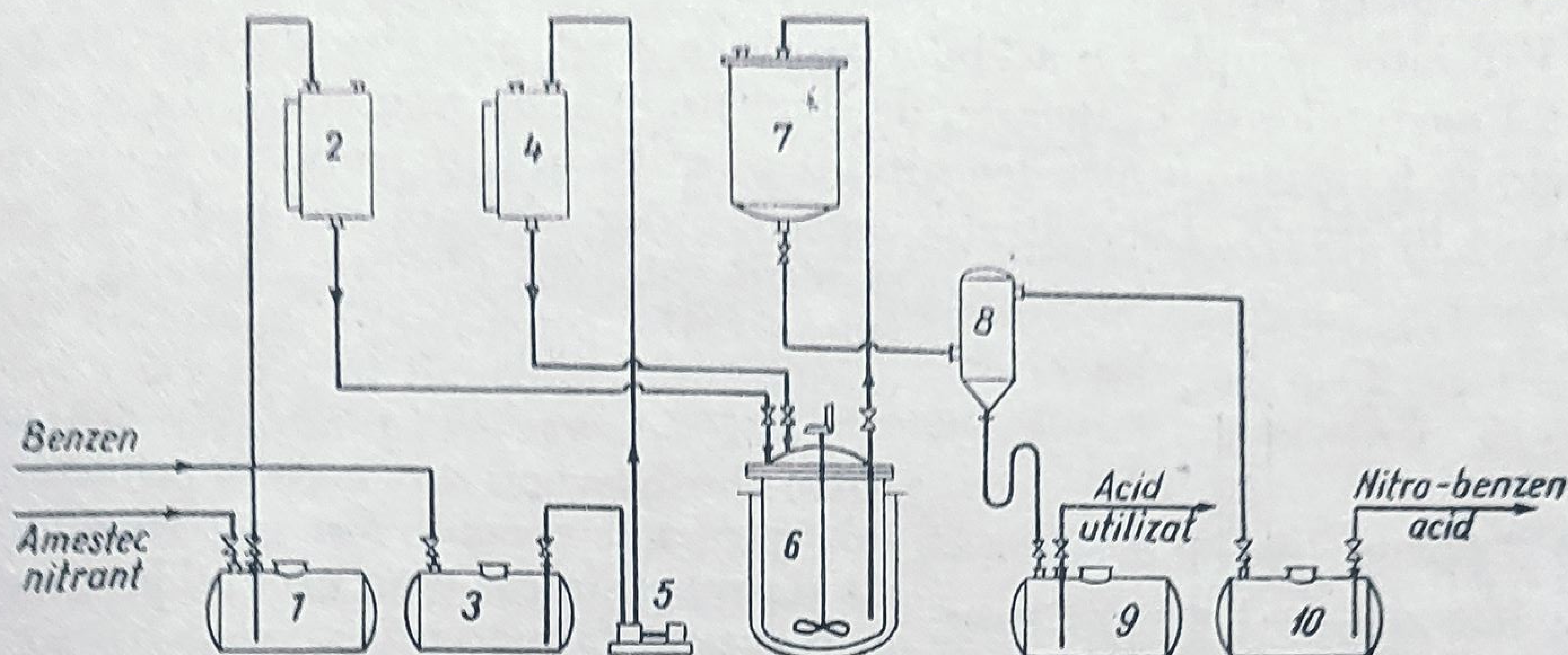


Fig. 110. Schema de principiu a unei instalații de fabricare a nitro-benzenului: *1* — monte-jus pentru amestecul nitrant; *2* — vas de măsură pentru amestecul nitrant; *3* — vas depozit pentru benzen; *4* — vas de măsură pentru benzen; *5* — pompă pentru benzen; *6* — vas de nitrare; *7* — vas intermediar de depozit pentru produsul de nitrare; *8* — separator; *9* — monte-jus pentru acidul epuizat; *10* — monte-jus pentru nitro-benzen.

240—290 kg amestec nitrant pentru 100 kg benzen supus nitrării, în funcție de concentrația acizilor în amestec.

Timpul de alimentare cu reactanți și timpul de reacție depind de eficacitatea agitației și a sistemului de răcire.

După terminarea reacției, amestecul rezultat este trecut în vase de decantare plumbuite, de unde, după circa 12 ore se separă nitro-benzenul de acidul rezidual, care reintră în circuit. Nitro-benzenul este apoi spălat cu apă caldă în vase de fontă cu agitație, neutralizat cu soluție alcalină de carbonat de sodiu și apoi rectificat. Atunci cînd nitro-benzenul este întrebuințat în aceeași uzină la fabricarea anilinei, nu se mai face neutralizarea, aciditatea maximă a nitrobenzenului brut fiind mai mică decît 0,5%. Schema circulației materialelor la fabricarea nitro-benzenului este reprezentată în figura 110.

Pierderile de fabricație sînt datorite solubilizării benzenului și a nitro-benzenului în amestecul nitrant rezidual (circa 0,5% nitro-benzen rămîne dizolvat în acest amestec).

În general se obțin randamente între 95 și 98% (pentru 100 kg benzen se obțin, astfel, între 150 și 155 kg nitro-benzen teoretic: 157 kg).

2) *Nitrarea în sistem continuu.* În unele procedee, nitrarea se face numai cu acid azotic cu o concentrație de 60—65%; acesta este trecut în stare de vapori într-o coloană prin care curge în contracurent benzen lichid.

Amestecul rezultat la fundul coloanei este distilat în mod continuu; astfel, apa de reacție rezultată este antrenată și eliminată prin vîrful coloanei de nitrare de excesul de benzen cu care dă și un amestec azeotrop.[1] Reziduul

---

[1] Benzenul dă cu apa un amestec azeotrop conținînd 8,8% apă, cu punctul de fierbere 69,25°C.

lichid rămas este fracţionat apoi într-o altă coloană, unde se separă la fund nitro-benzen brut şi în vîrf un amestec de acid azotic diluat şi de benzen, care sînt apoi separate prin decantare şi recirculate.

O astfel de instalaţie este reprezentată în schema din figura 111.

Utilizarea completă a acidului azotic în acest procedeu depinde de randamentul operaţiilor de evaporare, de condensare şi de recirculare. În procedeele în care se lucrează cu amestec nitrant se utilizează, practic, tot acidul azotic introdus în reacţii. Concentraţia amestecurilor nitrante reziduale nu trebuie să scadă sub 76% (aciditate totală), întrucît sub această concentraţie aparatura de fier este supusă coroziunii în mai mare măsură.

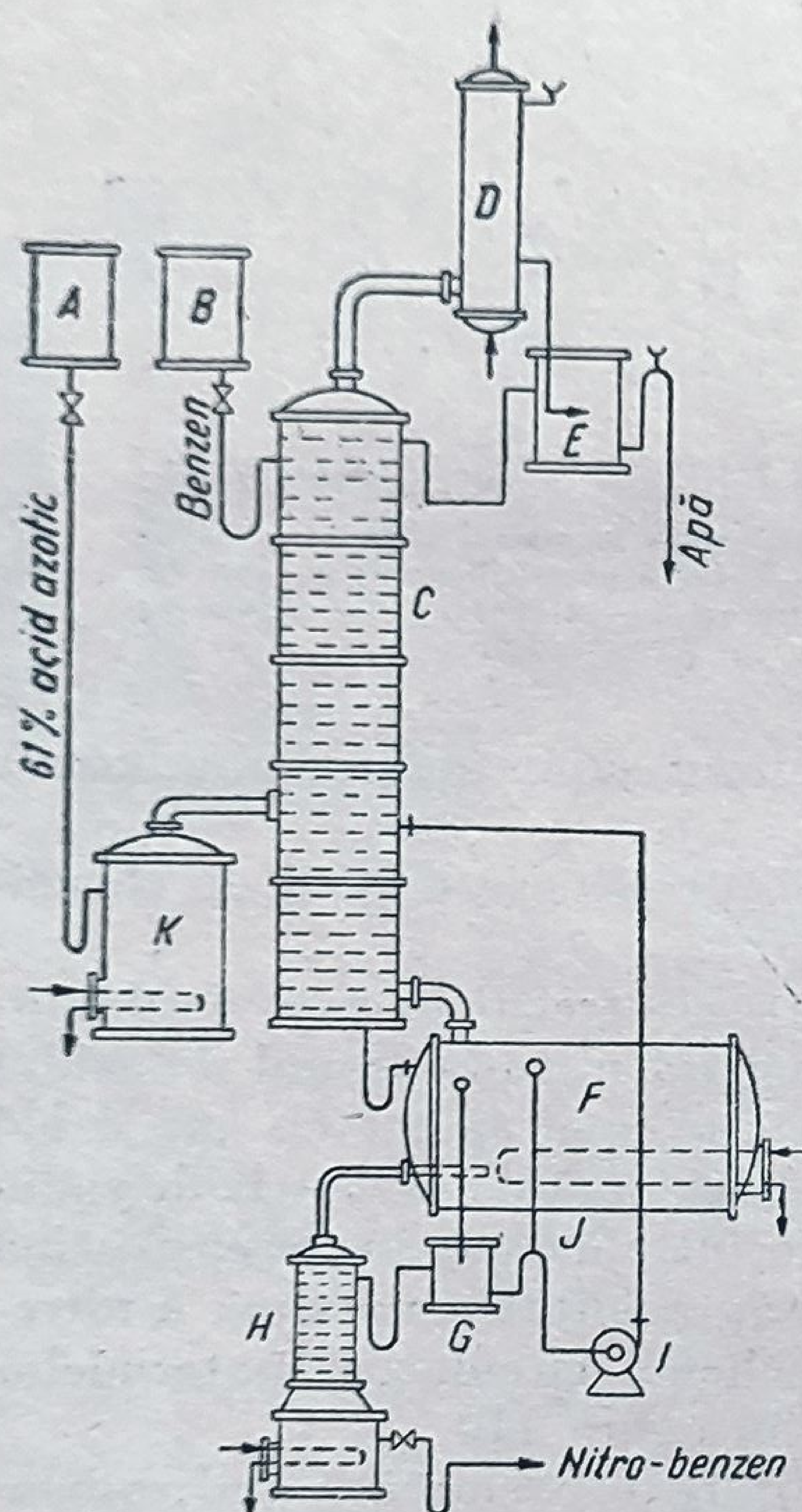
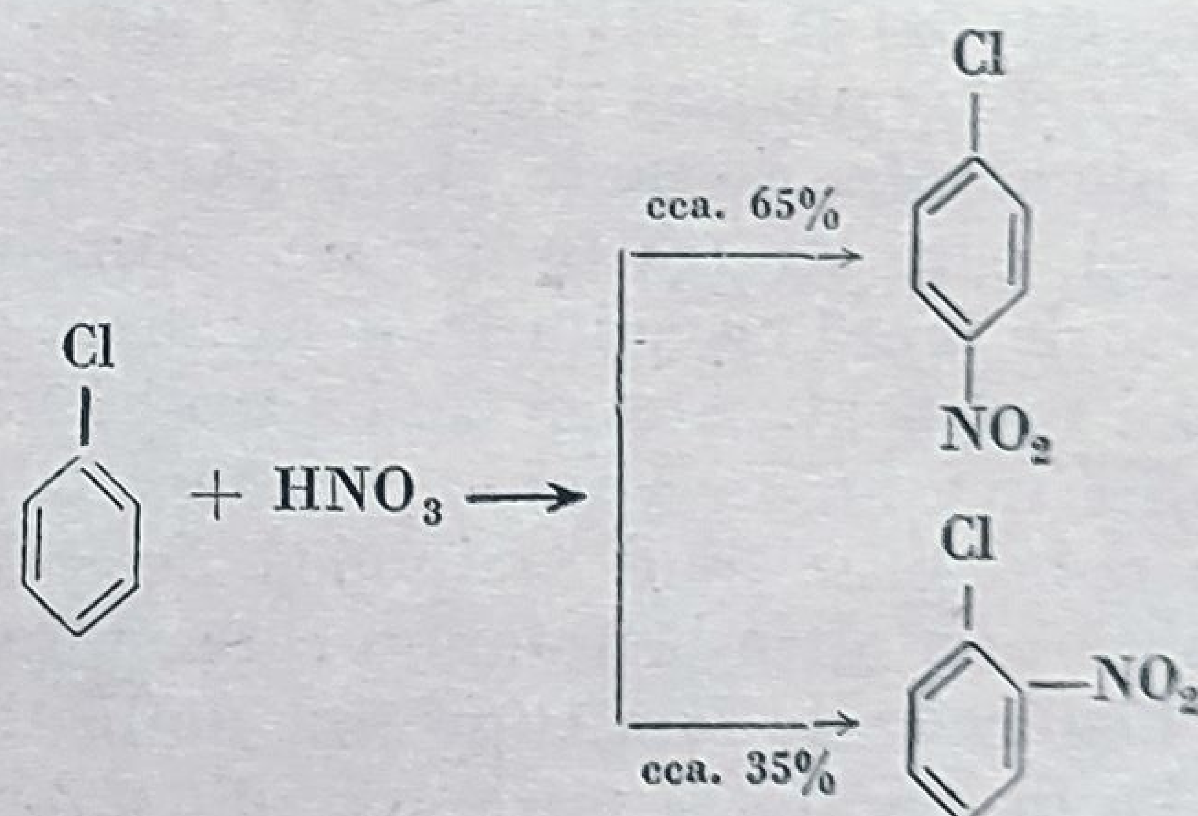


Fig. 111. Schema de principiu a unei instalaţii pentru nitrarea benzenului cu acid azotic în sistem continuu:
A—rezervor pentru acid azotic 61%, B—rezervor pentru benzen; C—coloană de reacţie pentru nitrare, D—condensator; E—decantor pentru separarea benzenului şi a apei condensate; F—blaz pentru distilare; G—decantor pentru separarea acidului azotic şi a amestecului benzen-nitrobenzen rămas în blaz; H—coloană de distilare; I—pompă pentru recircularea acidului azotic; J—conductă de siguranţă; K—evaporator de acid azotic.

3) *Fabricarea o- şi p-nitro-clor-benzenului.* Nitro-clor-benzenii sînt materii prime folosite atît pentru sinteza unor materii colorante, cît şi pentru sinteza unor produşi intermediari în industria farmaceutică.

Astfel, *o*-nitro-clor-benzenul serveşte la prepararea *o*-clor-benzidinei şi a *o*-nitro-anisolului (pentru prepararea materiei colorante albastru-diamin); *p*-nitro-clor-benzenul serveşte la prepararea *p*-nitro-anilinei şi a unor acizi amino-difenil-amino-sulfonici.

Plecînd de la clor-benzen, reacţia are loc după ecuaţia:



Pentru nitrarea clor-benzenului se aplică industrial atît procedeul de nitrare cu amestec nitrant, cît şi procedeul de nitrare cu nitraţi alcalini şi acid sulfuric.

În primul caz se utilizează amestecuri nitrante cu compoziţia: 63,3 — 65,4% H_2SO_4 şi 18 — 22% HNO_3, luîndu-se un exces de circa 2% acid azotic faţă de clor-benzen.

În al doilea procedeu se întrebuinţează pentru 100 kg benzen 81 kg $NaNO_3$ (96%) şi 180 kg H_2SO_4 (de 86,5% concentraţie), rezultînd un amestec nitrant cu următoarea compoziţie: 65,4% H_2SO_4, 24,3% HNO_3 şi 10,3% H_2O.

lichid rămas este fracționat apoi într-o altă coloană, unde se separă la fund nitro-benzen brut și în vîrf un amestec de acid azotic diluat și de benzen, care sînt apoi separate prin decantare și recirculate.

O astfel de instalație este reprezentată în schema din figura 111.

Utilizarea completă a acidului azotic în acest procedeu depinde de randamentul operațiilor de evaporare, de condensare și de recirculare. În procedeele în care se lucrează cu amestec nitrant se utilizează, practic, tot acidul azotic introdus în reacții. Concentrația amestecurilor nitrante reziduale nu trebuie să scadă sub 76% (aciditate totală), întrucît sub această concentrație aparatura de fier este supusă coroziunii în mai mare măsură.

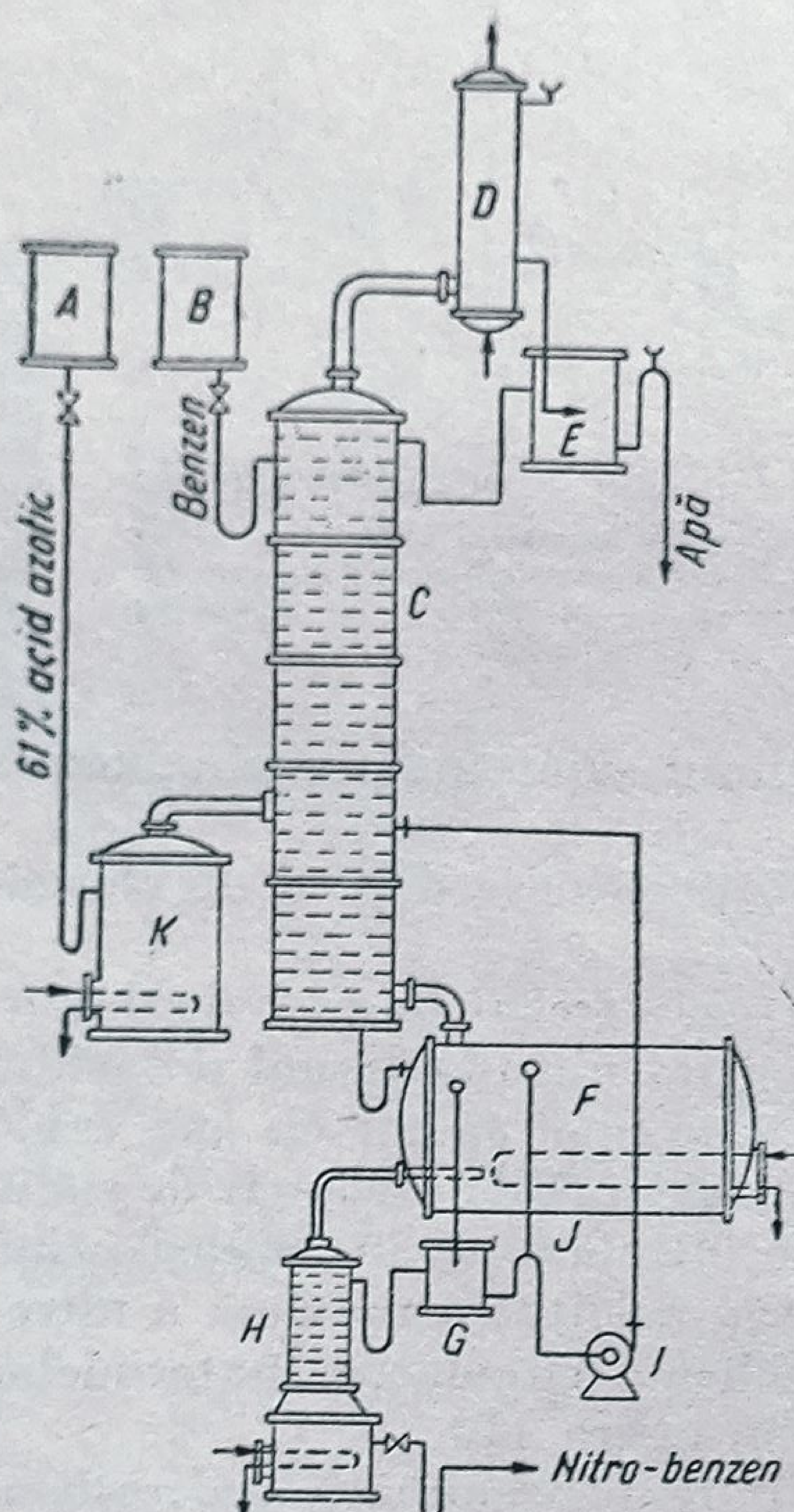
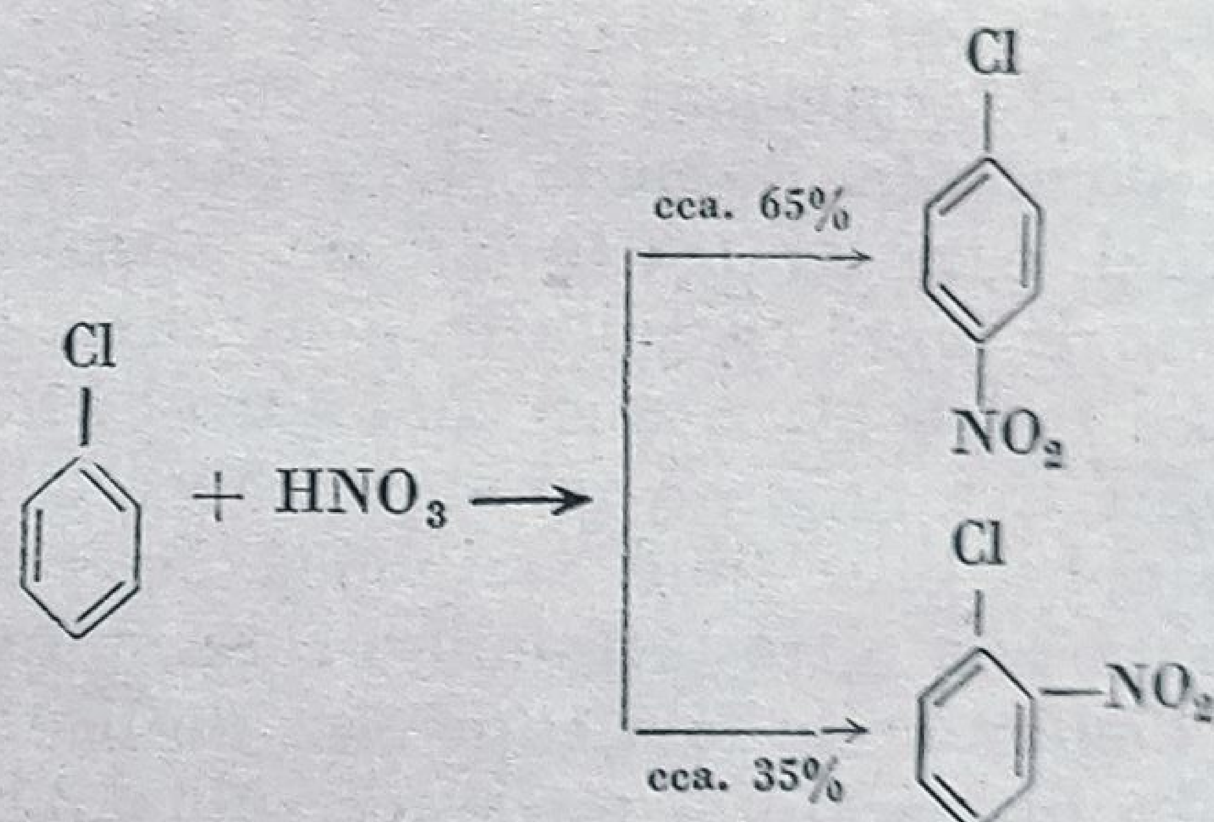


Fig. 111. Schema de principiu a unei instalații pentru nitrarea benzenului cu acid azotic în sistem continuu:
A—rezervor pentru acid azotic 61%, B—rezervor pentru benzen; C—coloană de reacție pentru nitrare, D—condensator; E—decantor pentru separarea benzenului și a apei condensate; F—blaz pentru distilare; G—decantor pentru separarea acidului azotic și a amestecului benzen-nitrobenzen rămas în blaz; H—coloană de distilare; I—pompă pentru recircularea acidului azotic; J—conductă de siguranță; K—evaporator de acid azotic.

3) *Fabricarea o- și p-nitro-clor-benzenului.* Nitro-clor-benzenii sînt materii prime folosite atît pentru sinteza unor materii colorante, cît și pentru sinteza unor produși intermediari în industria farmaceutică.

Astfel, *o*-nitro-clor-benzenul servește la prepararea *o*-clor-benzidinei și a *o*-nitro-anisolului (pentru prepararea materiei colorante albastru-diamin); *p*-nitro-clor-benzenul servește la prepararea *p*-nitro-anilinei și a unor acizi amino-difenil-amino-sulfonici.

Plecînd de la clor-benzen, reacția are loc după ecuația:



Pentru nitrarea clor-benzenului se aplică industrial atît procedeul de nitrare cu amestec nitrant, cît și procedeul de nitrare cu nitrați alcalini și acid sulfuric.

În primul caz se utilizează amestecuri nitrante cu compoziția: 63,3 — 65,4% H_2SO_4 și 18 — 22% HNO_3, luîndu-se un exces de circa 2% acid azotic față de clor-benzen.

În al doilea procedeu se întrebuințează pentru 100 kg benzen 81 kg $NaNO_3$ (96%) și 180 kg H_2SO_4 (de 86,5% concentrație), rezultînd un amestec nitrant cu următoarea compoziție: 65,4% H_2SO_4, 24,3% HNO_3 și 10,3% H_2O.

Raportul dintre acidul sulfuric și apă la sfîrșitul reacției este, considerîndu-se și apa rezultată în reacție, de circa 3,8. Prin acest procedeu se realizează o economie, folosindu-se azotat de sodiu în loc de acid azotic; pe de altă parte însă, amestecul nitrant rezultat la sfîrșitul reacției este format din acid sulfuric și din sulfat acid de sodiu. O parte din acidul sulfuric întrebuințat inițial nu este deci recuperabilă, ca în primul procedeu.

Nitrarea clor-benzenului cu amestec nitrant se face la temperaturi între 20 și 35°C, adăugînd în proporții mici amestecul de acizi peste clor-benzenul încărcat în prealabil în vasul de nitrare. În cursul acestei operații trebuie să se mențină temperatura între limitele indicate, întrucît temperaturi mai joase provoacă acumulări periculoase de acid azotic, iar temperaturi mai înalte provoacă formarea unor cantități apreciabile de dinitro-clor-benzen.

După ce s-a adăugat întreaga cantitate de amestec nitrant, se ridică temperatura la 45°C și se menține agitarea.

La sfîrșitul reacției, concentrația acidului azotic în amestecul nitrant rezidual nu trebuie să depășească 1%. Amestecul de nitro-derivați (*o*-nitro-clor-benzen, *p*-nitro-clor-benzen, dinitro-clor-benzen) obținut (cu punct de topire între 53 și 57°C) este separat de amestecul nitrant rezidual prin decantare într-un vas florentin și apoi neutralizat prin spălare cu o soluție de circa 5—10% carbonat de sodiu.

Amestecul de nitro-derivați astfel separat conține circa 65% *p*-nitro-clor-benzen și 35% *o*-nitro-clor-benzen. Separarea acestor doi componenți este dificilă, atît prin cristalizare, cît și prin rectificare.

o-Nitro-clor-benzenul pur are punctul de topire 32,5°C și punctul de fierbere 245,5°C, iar *p*-nitro-clor-benzenul are punctul de topire 83°C și punctul de fierbere 242°C.

Amestecul lor, conținînd 33,1% derivat para și 66,9% derivat orto, formează un eutectic cu punctul de topire 14,65°C, care nu poate fi, deci, separat prin cristalizare. În practică, nu se pot separa decît 50% din derivatul para conținut în amestecul inițial prin răcire la circa 16°C (puțin mai sus decît punctul de solidificare al eutecticului). Filtratul obținut este supus unei fracționări în vid într-o coloană de mare eficacitate, iar distilatele sînt purificate apoi prin recristalizare.

Separarea acestor izomeri se poate face și prin nitrarea mai departe a amestecului eutectic la temperaturi mai înalte (60—100°C); în aceste condiții *o*-nitro-clor-benzenul trece în 2,4-dinitro-clor-benzen, pe cînd *p*-nitro-clor-benzenul nu se nitrează în proporții apreciabile.

Nitrarea celorlalți compuși aromatici se face în condiții analoge celor din exemplele examinate mai înainte; în tabela 41 sînt enumerate condițiile de nitrare cu amestec nitrant pentru cîțiva compuși mai reprezentativi.

22—184

Tabela 41

Condiții de nitrare cu amestec nitrant pentru unii compuși aromatici[1]

Materia primă	Compoziția procentuală a amestecului nitrant			% HNO_3 față de teorie	Temperatura °C	Randamentul în:	Compoziția amestecului epuizat		
	H_2SO_4	HNO_3	H_2O				H_2SO_4 %	HNO_3 %	H_2O %
Benzen	60	32	8	102	50	nitro-benzen 95%	80—85	0,3	15—17
Nitro-benzen	75	20	5	110	90—100	dinitro-benzen 95%	85	4	11
Clor-benzen	63—65	18—22	19—13	102	35—45	amestec de *o*- și *p*-nitro-clor-benzen 96%	75	1	22,5
Nitro-clor-benzen (amestec)	71,5	21,5	7	129	95	dinitro-clor-benzen 91%	84,5	0,8—1	16—14
Toluen	54—55	27—28	14—17	103	30—60	amestec de nitro-toluen 96%	69	0,5	30
Nitro-toluen (amestec)	67	23	10	111	—	2,4-dinitro-toluen			
Trinitro-toluen	82—83	17,3—18,5	—	164	115	—			
Naftalină	59,55	15,85	24,6	102	30—70	α-nitro-naftalină 95%			
Fenol (sulfonat)	70	28	2	125	110	trinitro-fenol (acid picric)			

c. Nitrarea hidrocarburilor parafinice inferioare[2]

1) *Fabricarea nitro-parafinelor*. În introducerea acestui capitol s-a arătat că nitrarea hidrocarburilor parafinice se face în condiții diferite de ale nitrării hidrocarburilor aromatice. Nitrarea în fază lichidă determină conversii mari în produși de oxidare. Cu acid azotic diluat (circa 20%) sub presiune, la 120—150°C, se pot obține nitro-derivați ai parafinelor inferioare, însă cu randamente scăzute.

Randamentul crește cu greutatea moleculară și cu gradul de ramificare, izoparafinele fiind mai reactive. Hidrocarburile care conțin un număr mai mare de 9 atomi de carbon pot da astfel mono- și polinitro-derivați, cu un randament de circa 60%; se formează simultan și cantități apreciabile de acizi grași.

---

[1] Cele mai multe date din această tabelă sînt reproduse după N. I. Amiantov, *loc. cit.*

[2] Grundman, *Die Chemie*, vol. 56 (1943), p. 159; H. Hass, Chem. Review, vol. 32 (1943), p. 386; L. Schmerling, Ind. Eng. Chem., vol. 40 (1948), p. 2072.

Rezultate interesante privind hidrocarburile parafinice inferioare s-au obținut aplicînd procedeul de nitrare în fază de vapori. Viteza reacțiilor de oxidare în fază de vapori crește mai repede cu ridicarea temperaturii și a presiunii, decît viteza reacției de nitrare, de aceea, randamentul în nitro-derivați este maxim la conversii mici, astfel încît să se evite reacțiile de oxidare. S-au experimentat temperaturi între 200 și 600°C și presiuni pînă la 20 at. Pentru a evita amestecurile explozive, se utilizează un exces de hidrocarbură față de acidul azotic, de minimum 2/1. Este de asemenea necesar să se stabilească un raport optim între timpul de contact și temperatură. Produșii secundari sînt, în general, aldehide și cetone inferioare.

Metanul se nitrează cel mai greu : la 475°C și un raport $CH_4/HNO_3 = 9/1$, timpul de contact fiind 0,10 s, se obține un randament în nitro-derivat (în raport cu HNO_3) de circa 13%.

Etanul se nitrează mai ușor : la 440°C și 10 at, cu un raport $C_2H_6/HNO_3 = 10/1$ și un timp de contact de 0,2—0,3 s se obține un randament de 33% (în raport cu acidul azotic) în nitroderivați (nitro-metan + nitro-etan).

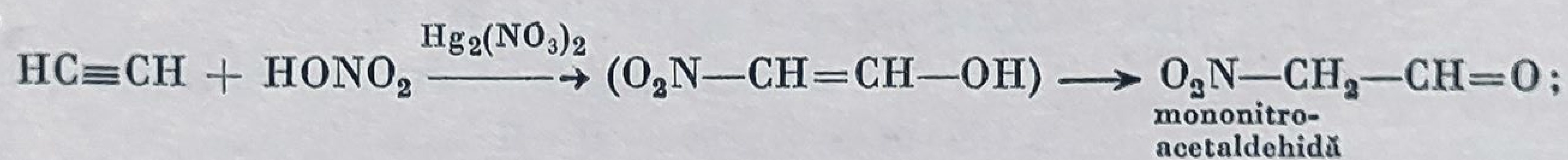
Propanul dă la 400°C circa 20% mono-nitro-metan. În cazul metanului, diluarea cu azot ameliorează randamentele. Lucrări recente [1] au arătat că se pot obține conversii mai mari în mono-nitro-metan dacă se introduce o anumită proporție de oxigen în reacție. Astfel, la un raport $O_2/HNO_3 = 2,6$ se pot obține randamente de circa 24% mono-nitro-metan (în raport cu metanul). În general însă, mono-nitro-metanul se prepară prin nitrarea propanului.

Elementul principal al aparaturii, reactorul, este construit din crom-nichel, are o formă tubulară și este încălzit într-o baie de săruri topite (azotați alcalini).

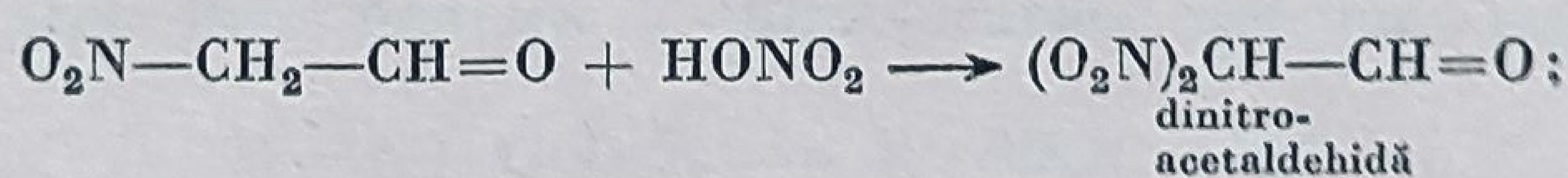
Amestecul de vapori și de gaze rezultat în reacție (hidrocarburi, nitroderivați, acid azotic, apă, oxizi de azot) este trecut într-un condensator, unde se colectează nitroderivații, apa și acidul rezidual, apoi într-un separator, unde se decantează stratul de nitroderivați. Aceștia sînt supuși apoi unei rectificări eficace.

În cursul reacțiilor de nitrare în fază de vapori se formează cantități foarte mici de polinitroderivați.

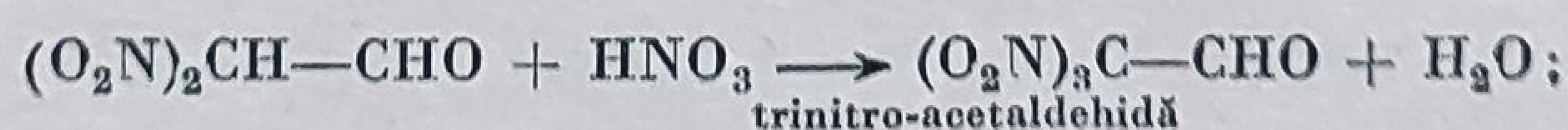
Tetranitro-metanul $C(NO_2)_4$ se prepară din acetilenă prin următoarea succesiune de reacții [2] :



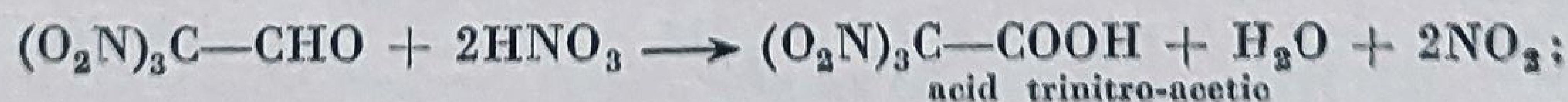
$$HC{\equiv}CH + HONO_2 \xrightarrow{Hg_2(NO_3)_2} (O_2N{-}CH{=}CH{-}OH) \longrightarrow \underset{\text{mononitro-acetaldehidă}}{O_2N{-}CH_2{-}CH{=}O};$$



$$O_2N{-}CH_2{-}CH{=}O + HONO_2 \longrightarrow \underset{\text{dinitro-acetaldehidă}}{(O_2N)_2CH{-}CH{=}O};$$

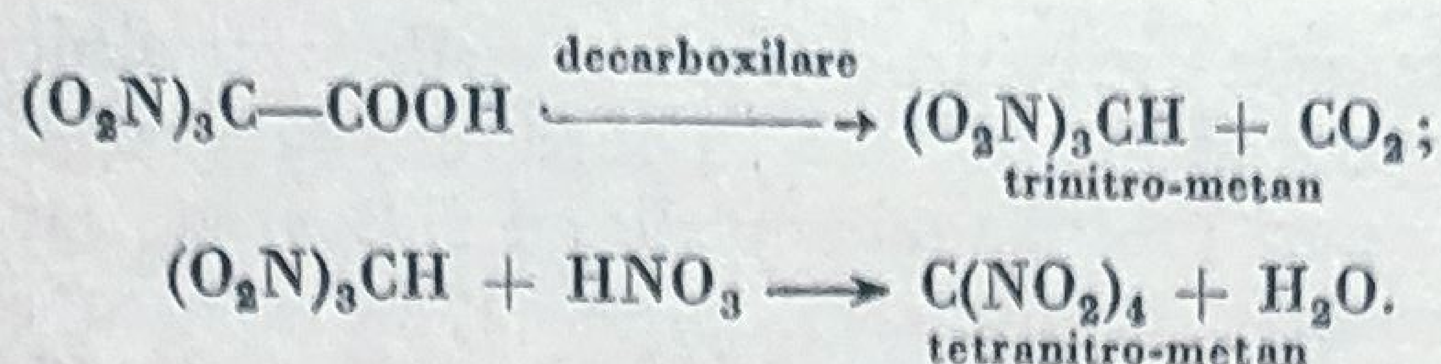


$$(O_2N)_2CH{-}CHO + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{trinitro-acetaldehidă}}{(O_2N)_3C{-}CHO} + H_2O;$$



$$(O_2N)_3C{-}CHO + 2HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{acid trinitro-acetic}}{(O_2N)_3C{-}COOH} + H_2O + 2NO_2;$$

[1] Bachman, Pollack, Ind. Eng. Chem., vol. 46 (1954), p. 713.
[2] K. Hoger, Ind. Eng. Chem., vol. 41 (1949), p. 2168.



$$(O_2N)_3C{-}COOH \xrightarrow{\text{decarboxilare}} \underset{\text{trinitro-metan}}{(O_2N)_3CH} + CO_2;$$

$$(O_2N)_3CH + HNO_3 \longrightarrow \underset{\text{tetranitro-metan}}{C(NO_2)_4} + H_2O.$$

S-a mai preparat tetranitro-metanul din cetenă, după reacția [1]:



$$4CH_2{=}C{=}O + 4HNO_3 \longrightarrow C(NO_2)_4 + CO_2 + 3CH_3{-}COOH.$$

2) *Proprietăți și întrebuințări.* Nitro-parafinele inferioare sînt lichide la temperatura ordinară (nitro-metanul are punctul de fierbere 102°C, nitro-etanul 114,8°C, 1-nitro-propanul 131°C, tetranitro-metanul 125,7°C desc. și au densități între 1,14 (nitro-metanul) și 1,002 (l-nitro-propanul). În ultimul timp, domeniile lor de întrebuințare industrială au devenit foarte numeroase. Se utilizează, astfel, nitro-parafine ca dizolvanți pentru acetatul de celuloză, pentru extracția hidrocarburilor aromatice, pentru clorura de aluminiu în procedeele de alchilare și de polimerizare. De asemenea, nitro-parafinele sînt utilizate ca: plastifianți, carburanți pentru motoarele cu reacție, ca explozivi (tetranitro-metanul). Tetranitro-metanul este utilizat și ca agent de nitrare menajată, întrucît este mai puțin corosiv decît acidul azotic, și ca adaos pentru ameliorarea indicelui cetanic la combustibilii Diesel.

Nitro-parafinele sînt foarte reactive și pot servi la numeroase sinteze de amine, de nitro- și amino-alcooli, de hidroxil-amine, de produși de condensare etc.

---

[1] Darzens, Lévy, Compt. Rend Acad. Sc., vol. 229 (1949), p. 1081.

CAPITOLUL VIII

SULFONAREA[1]

a. Consideraţii generale

În general, se numesc procese de sulfonare reacţiile în care se introduce, prin substituţie sau prin adiţie, grupa $—SO_3H$ în compuşii organici.

Prin reacţiile de sulfonare propriu-zise se formează acizi sulfonici cu formula generală $R — SO_3H$, în care grupa sulfonică este legată de un atom de carbon (primar, secundar, terţiar sau făcînd parte dintr-un ciclu). În practică însă, se cuprind în aceeaşi categorie reacţiile în care se formează esteri ai acidului sulfuric cu formula generală $R — OSO_3H$, în care grupa sulfonică este legată de un atom de oxigen. Se va expune în acest capitol prepararea atît a compuşilor de tipul acidului etan-sulfonic $CH_3 — CH_2 — SO_3H$, cît şi a compuşilor de tipul esterului monoetilsulfuric $CH_3 — CH_2OSO_3H$. Se pot prepara uneori acizi sulfonici şi prin alte reacţii decît cele de sulfonare, de exemplu prin oxidarea mercaptanilor; desigur că acestea nu vor fi examinate în acest capitol.

Acizii sulfonici aromatici, mult mai întrebuinţaţi, constituie materii prime pentru industria materiilor colorante a produselor farmaceutice şi a detergenţilor.

Acizii sulfonici alifatici sînt folosiţi în ultimul timp pe scară din ce în ce mai mare la fabricarea agenţilor de spălare (detergenţi), a emulgatorilor şi a dezemulsionaţilor. Întrebuinţări analoge au şi esterii sulfurici ai alcoolilor superiori.

Se pot obţine acizi sulfonici fie prin sulfonare directă cu acid sulfuric, după reacţia aplicabilă numai în seria aromatică :



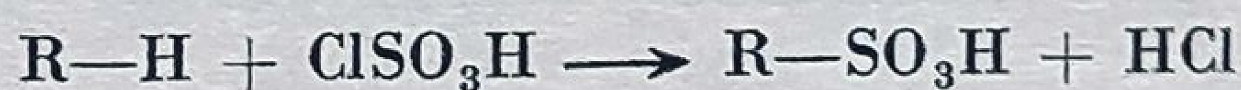
$$R—H + HOSO_3H \longrightarrow R—SO_3H + H_2O$$

sau cu anhidridă sulfurică, după reacţia :



$$R—H + SO_3 \longrightarrow R—SO_3H,$$

fie prin prepararea intermediară a sulfoclorurilor acizilor, respectiv cu acid clorsulfonic :



$$R—H + ClSO_3H \longrightarrow R—SO_3H + HCl$$

urmată de :



$$R—SO_3H + ClSO_3H \longrightarrow R—SO_2Cl + H_2SO_4.$$

---

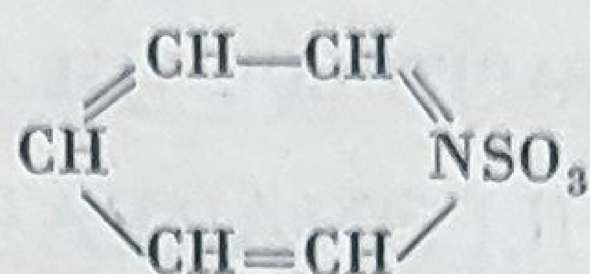
[1] E. Gilbert, *Sulfonarea hidrocarburilor aromatice în Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. III, Reinhold, New-York (1955), p. 611; N. Vorojţov, *Bazele sintezei produşilor intermediari şi a coloranţilor*, Moscova (1950), Editura tehnică, Bucureşti (1954). P. Groggins, *Procese unitare de sinteză organică, loc. citat.* F. Bemrkan, *Sulfonarea şi topirea alcalină în industria de sinteză organică*, Moscova, Goshimizdat (1960).

Sulfocloruri se pot prepara, de asemenea, şi cu ajutorul clorurii de sulfuril :

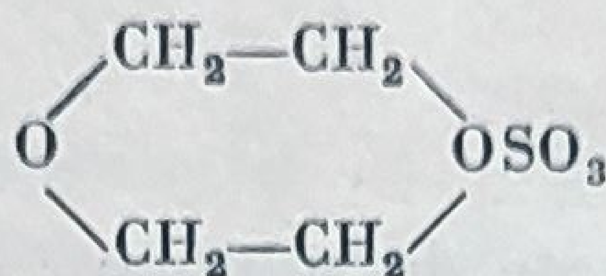


$$R{-}H + SO_2Cl_2 \longrightarrow R{-}SO_2Cl + HCl.$$

Afară de agenţii de sulfonare indicaţi mai înainte (H_2SO_4, $ClSO_3H$, SO_2Cl_2), se utilizează într-o măsură mai mică şi compuşii următori : SO_2, $NaHSO_4$, Na_2SO_3, $(NH_4)_2SO_3$, $Na_2S_2O_4$, $(C_2H_5)_2SO_4$, cum şi unele combinaţii ale anhidridei sulfurice cu piridina



şi cu dioxanul

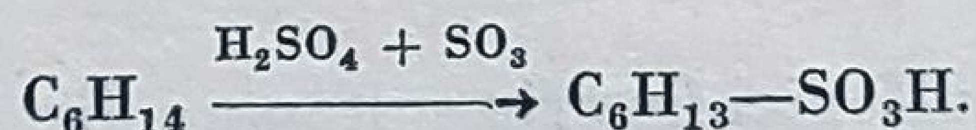


Comportarea compuşilor organici în reacţiile de sulfonare variază mult cu structura lor, cu natura agenţilor de sulfonare întrebuinţaţi şi, bineînţeles, cu condiţiile de lucru.

În ce priveşte structura, se ştie, de exemplu, că reactivitatea faţă de acidul sulfuric a hidrocarburilor saturate este foarte diferită de aceea a hidrocarburilor olefinice şi aromatice ; de asemenea, reactivitatea derivaţilor funcţionali (alcooli, amine etc.) este diferită de aceea a hidrocarburilor. În cele ce urmează se vor indica unele reacţii de sulfonare, din care rezultă variaţia comportării compuşilor organici în funcţie de structura lor.

Hidrocarburile parafinice liniare şi hidrocarburile cicloparafinice (care conţin un număr mai mare de 5 atomi de carbon) nu reacţionează, practic, cu acid sulfuric concentrat nici la cald. În cazul izoparafinelor, se produc uneori reacţii de rupere a catenei, în care se formează, cu randamente mici, şi acizi sulfonici.

Cu acid sulfuric conţinînd peste 20% SO_3 se pot obţine acizi sulfonici şi din parafinele liniare. Astfel, hexanul normal dă, cu un randament de circa 40%, acid hexan-sulfonic :



$$C_6H_{14} \xrightarrow{H_2SO_4 + SO_3} C_6H_{13}{-}SO_3H.$$

Simultan au loc însă reacţii de oxidare cu formare de SO_2, reacţii care, în cazul cicloparafinelor cu cicluri de 6 atomi de carbon, pot produce prin dehidrogenare, acizi sulfonici aromatici.

Izoparafinele conţinînd atomi de carbon terţiari reacţionează cu acidul clor-sulfonic după reacţia indicată mai înainte. Acizii sulfonici alifatici se pot obţine mult mai uşor prin intermediul sulfoclorurilor preparate cu ajutorul clorurii de sulfuril.

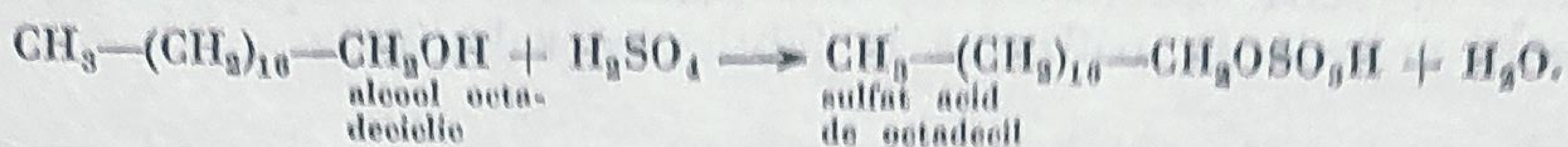
Hidrocarburile olefinice reacţionează cu acidul sulfuric, dînd, printr-o reacţie de adiţie, esteri sulfurici şi nu acizi sulfonici adevăraţi. Astfel, etena dă cu acid sulfuric de o concentraţie de 92% esterul monoetil-sulfuric [1] :



$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3{-}CH_2OSO_3H.$$

[1] v. capitolul „Hidratarea indirectă".

Esteri analogi se obţin şi prin tratarea alcoolilor cu acid sulfuric; această metodă se foloseşte mai ales la prepararea esterilor sulfurici ai alcoolilor superiori:



Esterii sulfurici de acest tip au unele proprietăţi şi întrebuinţări analoge cu acelea ale acizilor sulfonici.

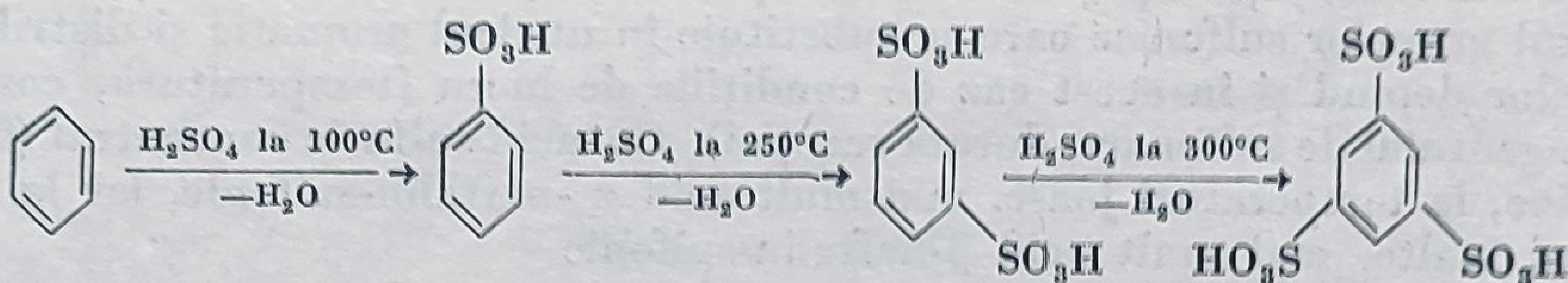
Hidrocarburile aromatice pot fi sulfonate cu acid sulfuric (cu o concentraţie de 65—100%) în condiţii relativ blînde.

Sulfonarea hidrocarburilor aromatice (sau a derivaţilor lor) cu acid sulfuric sau cu alţi agenţi de sulfonare permite sinteza unui număr foarte mare de compuşi, cu utilizări foarte variate.

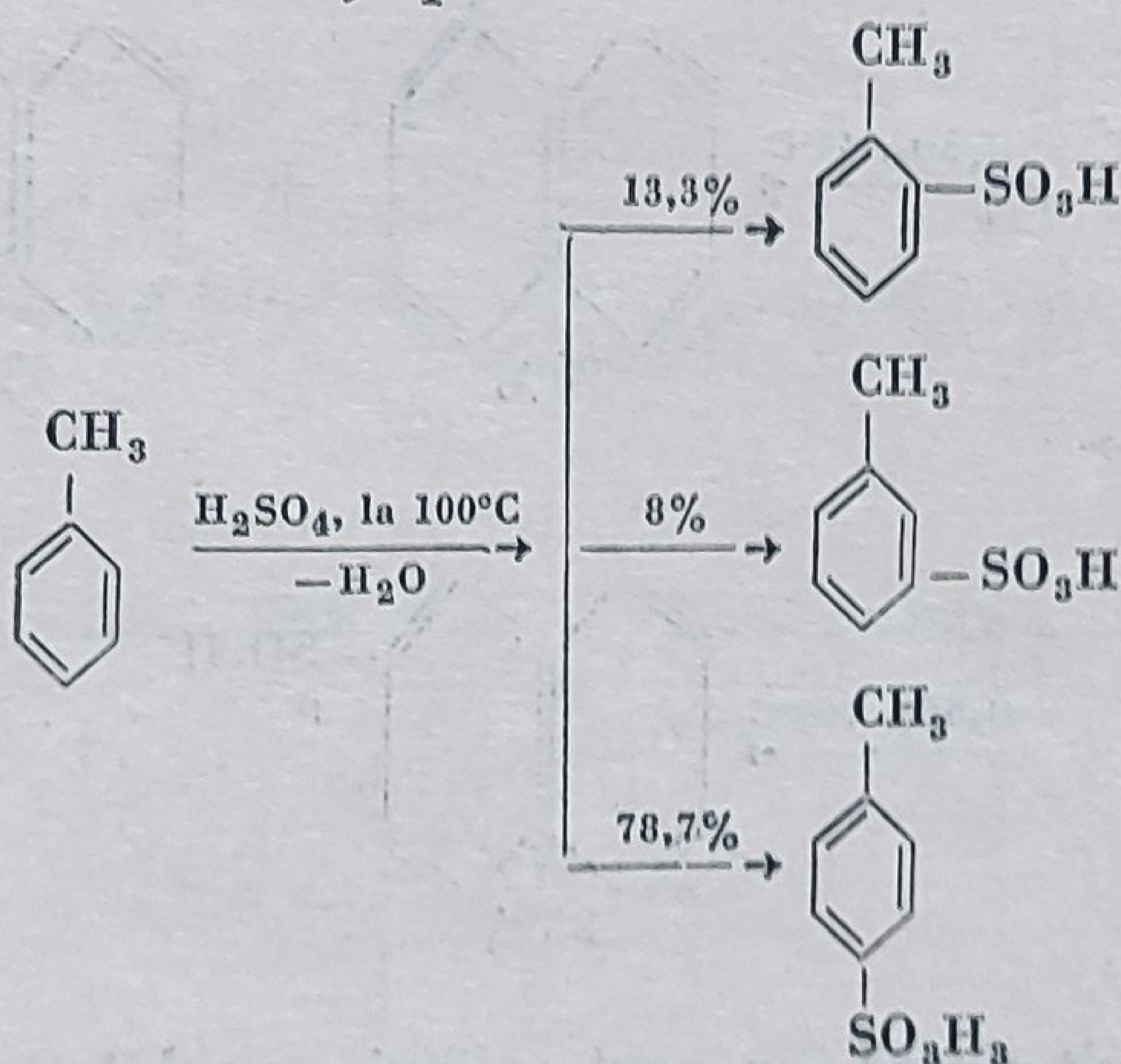
Acizii sulfonici aromatici cei mai întrebuinţaţi [1] se obţin prin sulfonarea benzenului şi a naftalinei.

Benzenul se poate sulfona cu acid sulfuric cu o concentraţie de 98% la temperaturi între 80 şi 100°C; acidul benzen-sulfonic astfel preparat poate fi sulfonat mai departe la 200—250°C. A doua grupă sulfonică intră în poziţia meta faţă de prima, obţinîndu-se acidul *m*-benzen-disulfonic.

Sulfonarea acestuia la temperaturi şi mai înalte (300°C) are ca urmare formarea acidului 1, 3, 5-benzen-trisulfonic (cu randamente mici, din cauza reacţiilor de descompunere). Succesiunea reacţiilor este reprezentată în schema următoare:



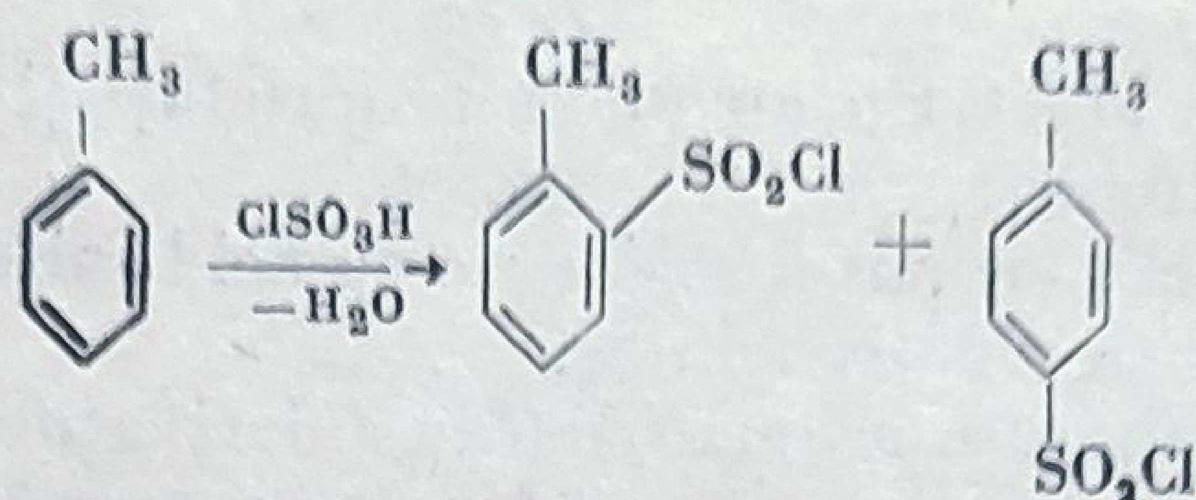
La sulfonarea toluenului cu acid sulfuric la 100°C se obţine următorul amestec de acizi orto-meta- şi para-toluen-sulfonici:



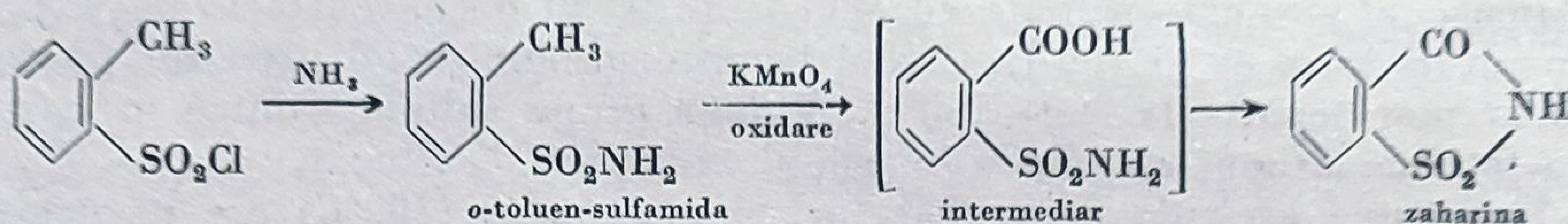
[1] O mare parte din producţia de acizi benzen-mono-sulfonic şi β-naftalin-sulfonic este întrebuinţată la fabricarea fenolului şi a β-naftolului, prin topire alcalină.

Proporțiile în care se formează acești izomeri variază cu temperatura. Dacă se lucrează cu acid clor-sulfonic la temperaturi joase (0°C) se poate obține un amestec de acizi sulfonici conținînd izomerul orto în proporție de 40%.

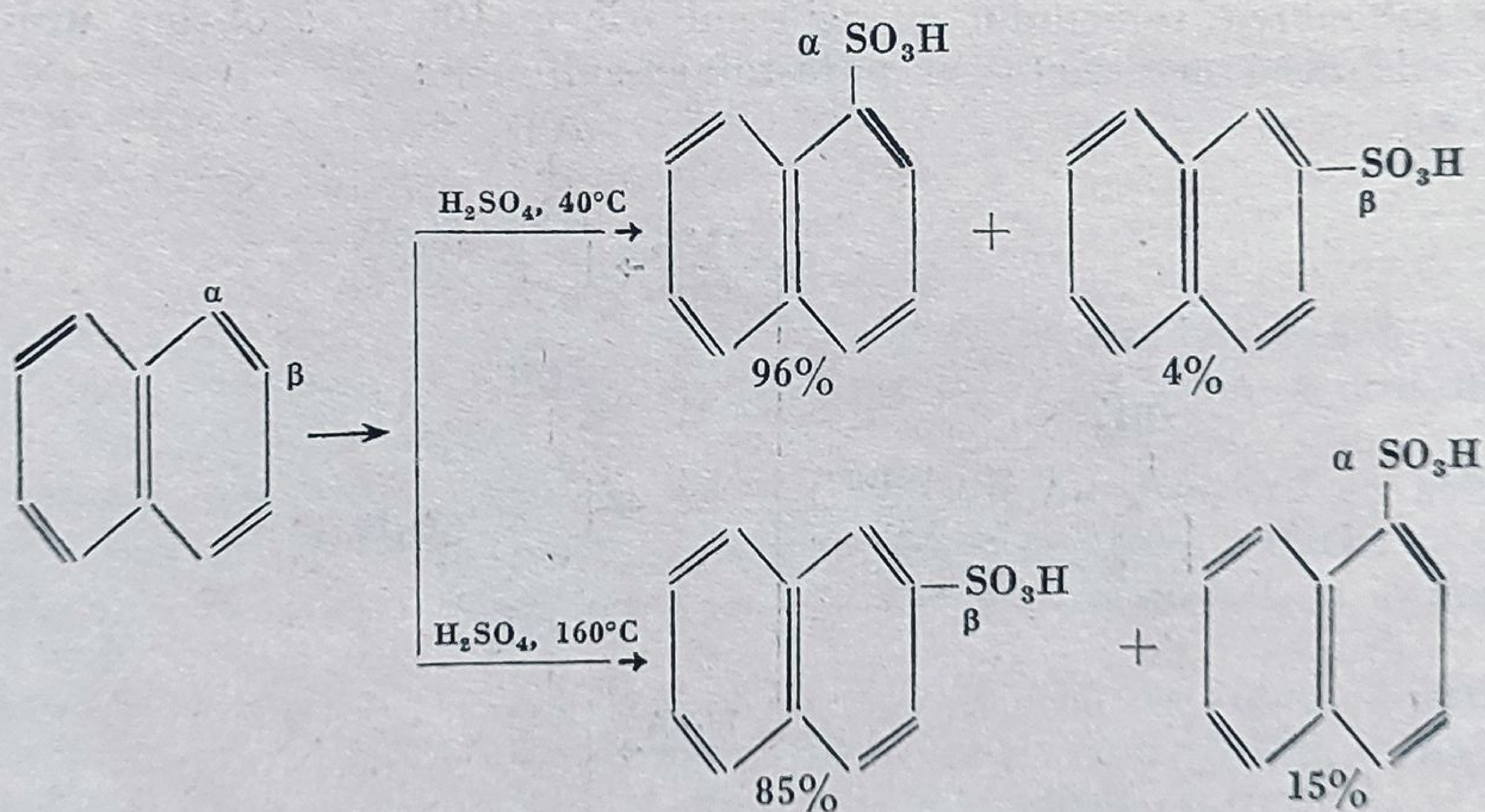
Această metodă se utilizează la fabricarea zaharinei:



p-Toluen-sulfoclorura solidă se separă prin filtrare, iar *o*-toluen-sulfoclorura este supusă următoarei succesiuni de reacții:



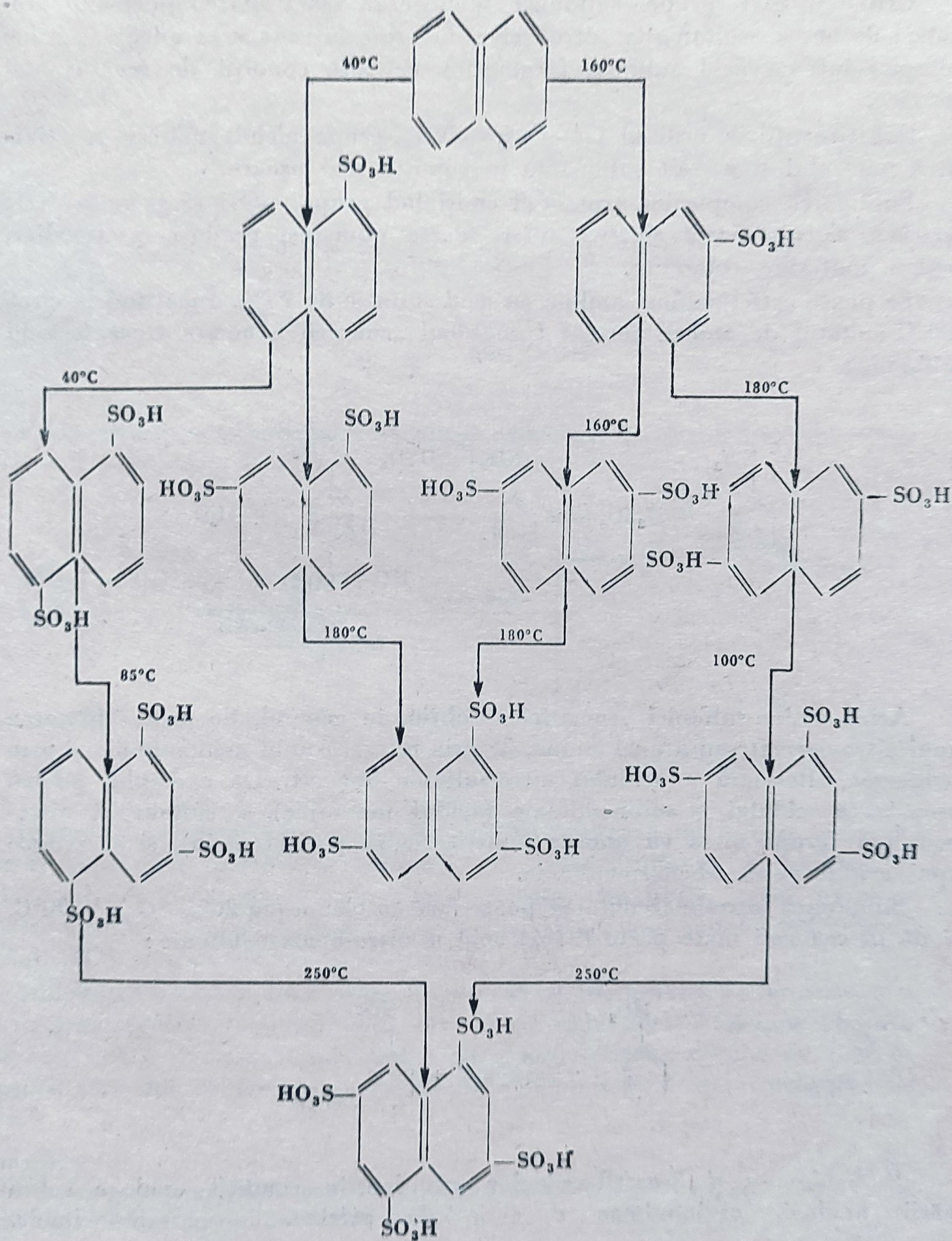
La sulfonarea naftalinei se pot forma un număr mare de acizi sulfonici izomeri, întrebuințați în parte ca materii prime la fabricarea coloranților azoici. Numărul grupelor sulfonice care se substituie în nucleul aromatic și distribuția izomerilor depind și în acest caz de condițiile de lucru (temperatura, concentrația agentului de sulfonare, durata reacției). Cu acid sulfuric concentrat (98%) se obține, la temperaturi joase, mai mult acid α -naftalin-sulfonic, iar la temperaturi înalte, mai mult acid β-naftalin-sulfonic



Prin sulfonarea ulterioară, cu acid sulfuric conținînd 20% SO_3, a amestecului cu 85% acid β -naftalin-sulfonic se obține un amestec de acizi disulfonici izomeri. A doua grupă sulfonică nu poate intra în poziția orto sau para

față de prima. În condiții mai energice de temperatură și la o durată mai lungă a reacției se obțin și acizi tri- și chiar tetrasulfonici.

În această reacție se pot forma izomerii indicați în schema următoare:



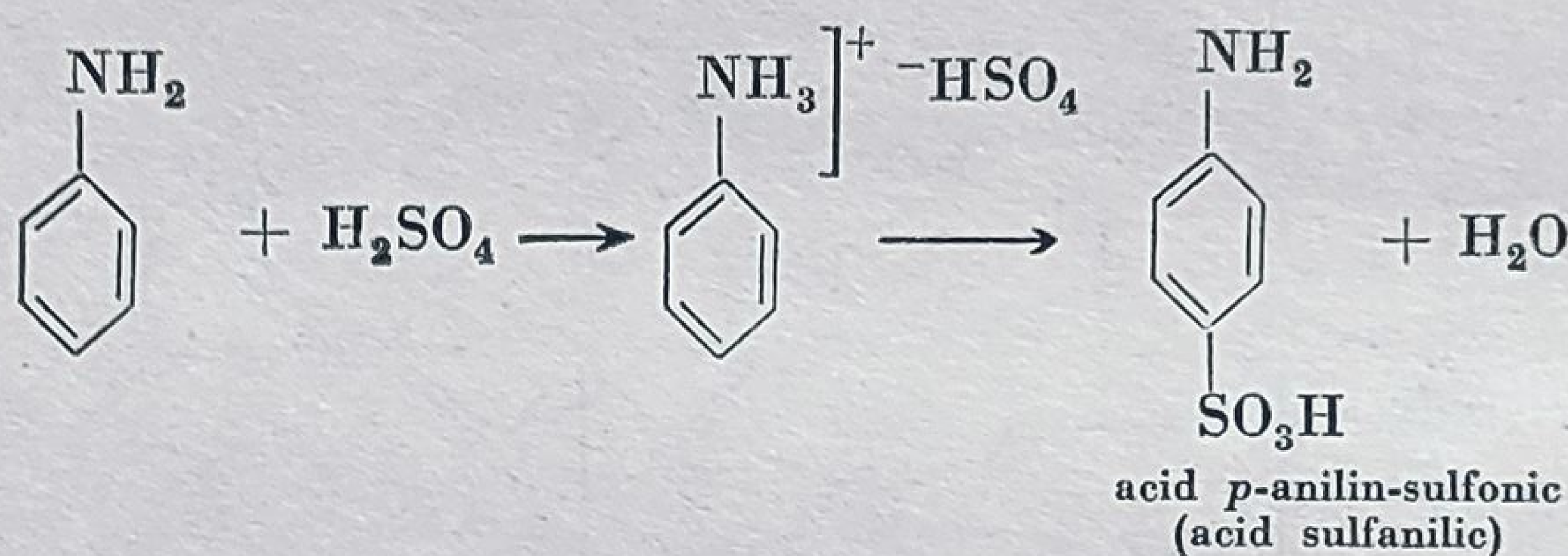
Natura substituenţilor preexistenţi în nucleul aromatic determină, cum se ştie şi de la celelalte reacţii de substituţie, în nucleul aromatic, poziţia în care va avea loc substituţia grupei sulfonice şi, în oarecare măsură, viteza reacţiei.

Grupa nitro şi grupa sulfonică micşorează reactivitatea nucleului aromatic; de aceea, sulfonarea nitroderivaţilor sau introducerea unei noi grupe sulfonice într-un acid sulfonic (aromatic) necesită condiţii de reacţie mai energice.

Substituenţii de ordinul I (—OH, $—NH_2$, grupa alchil) măresc reactivitatea nucleului şi permit sulfonarea în condiţii mai uşoare.

Sulfonarea compuşilor aromatici conţinînd grupe —OH şi grupe $—NH_2$ permite, de asemenea, sinteza unor foarte numeroşi produşi intermediari pentru materiile colorante.

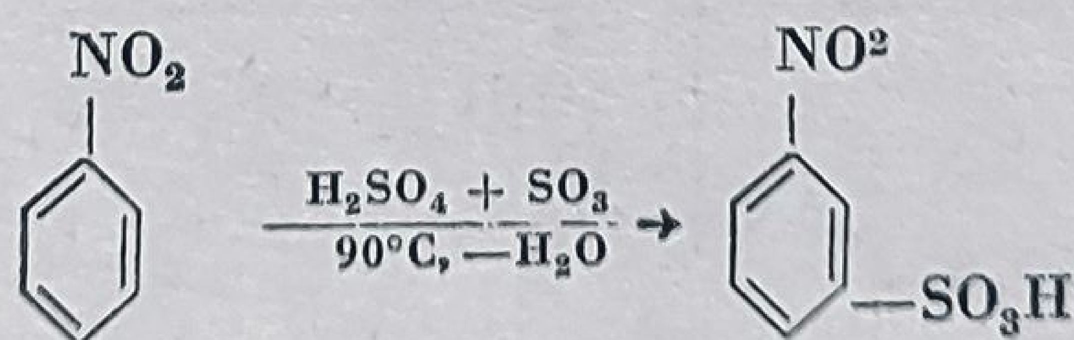
Se poate astfel sulfona anilina cu acid sulfuric de 96%. Încălzind la circa 200°C sulfatul de anilină format (procedeul „coacerii"), acesta trece în acid sulfanilic:



acid *p*-anilin-sulfonic
(acid sulfanilic)

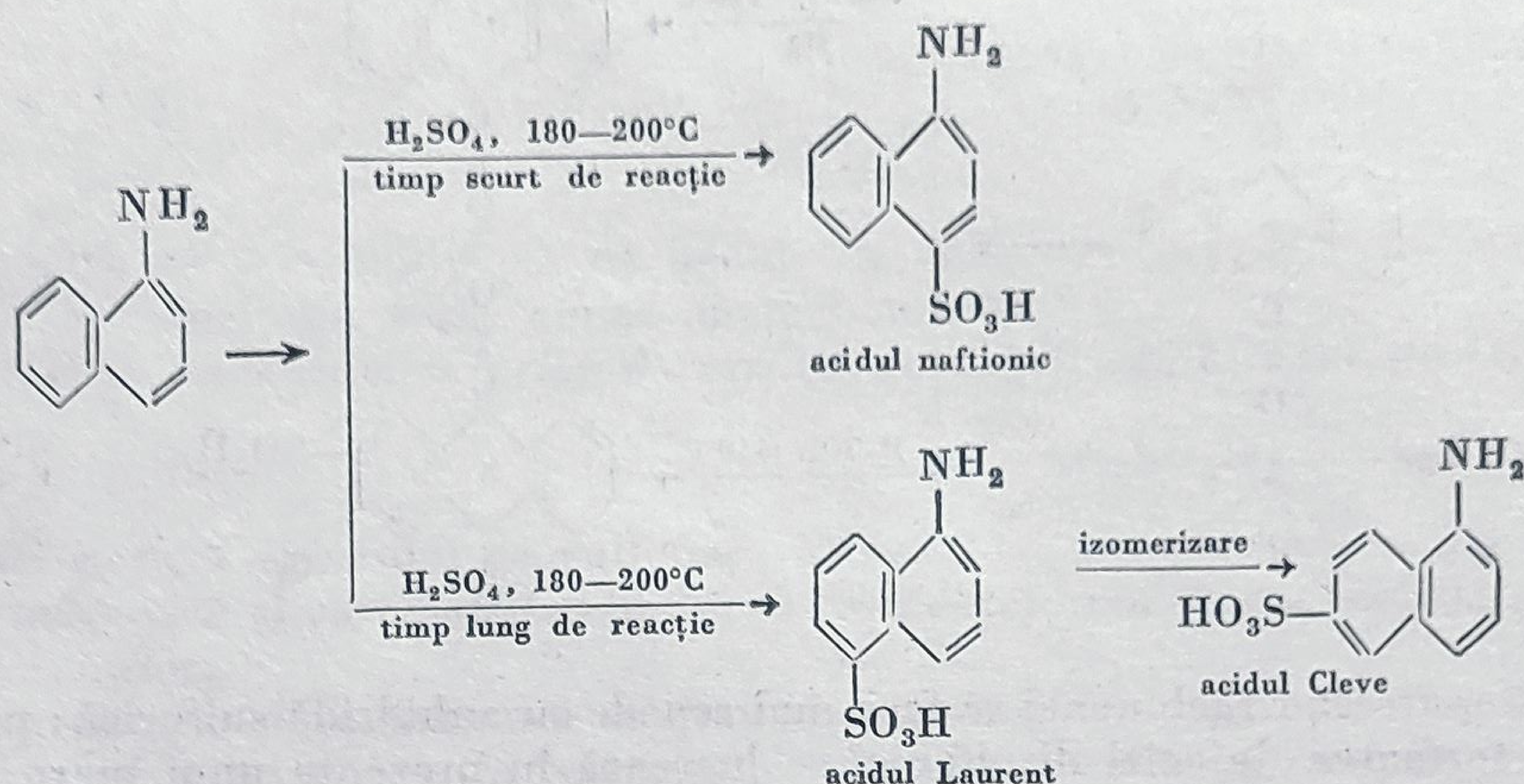
Acizii amino-sulfonici aromatici se obţin, în general, fie prin sulfonarea unui nitro-derivat sau a unei amine, fie prin nitrarea unui acid sulfonic şi prin reducerea ulterioară a acidului nitro-sulfonic obţinut. De exemplu, pentru prepararea acidului *m*-anilin-sulfonic (acidul metanilic), se sulfonează nitrobenzenul (grupa nitro va orienta substituţia în poziţia meta), şi se reduce apoi acidul *m*-nitro-benzen-sulfonic.

Sulfonarea nitro-benzenului se poate face cu oleum (cu 20% SO_3), la 90°C, şi dă în cea mai mare parte (97%) acid *m*-nitro-benzen-sulfonic:

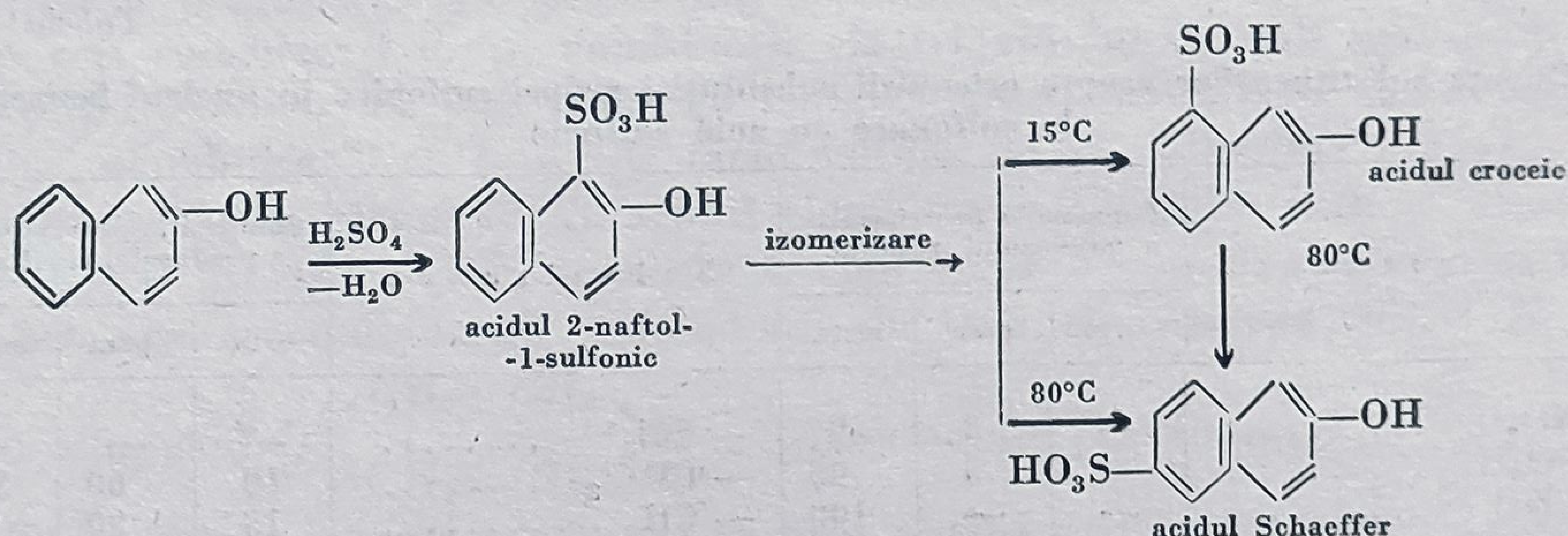


Sulfonarea α şi β-naftil-aminelor are loc în condiţii analoge sulfonării anilinei, obţinîndu-se o serie de acizi amino-naftalin-sulfonici

foarte întrebuințați. La sulfonarea α-naftil-aminei se formează următorii acizi sulfonici :



Prin sulfonarea β-naftolului se obțin următorii acizi sulfonici:

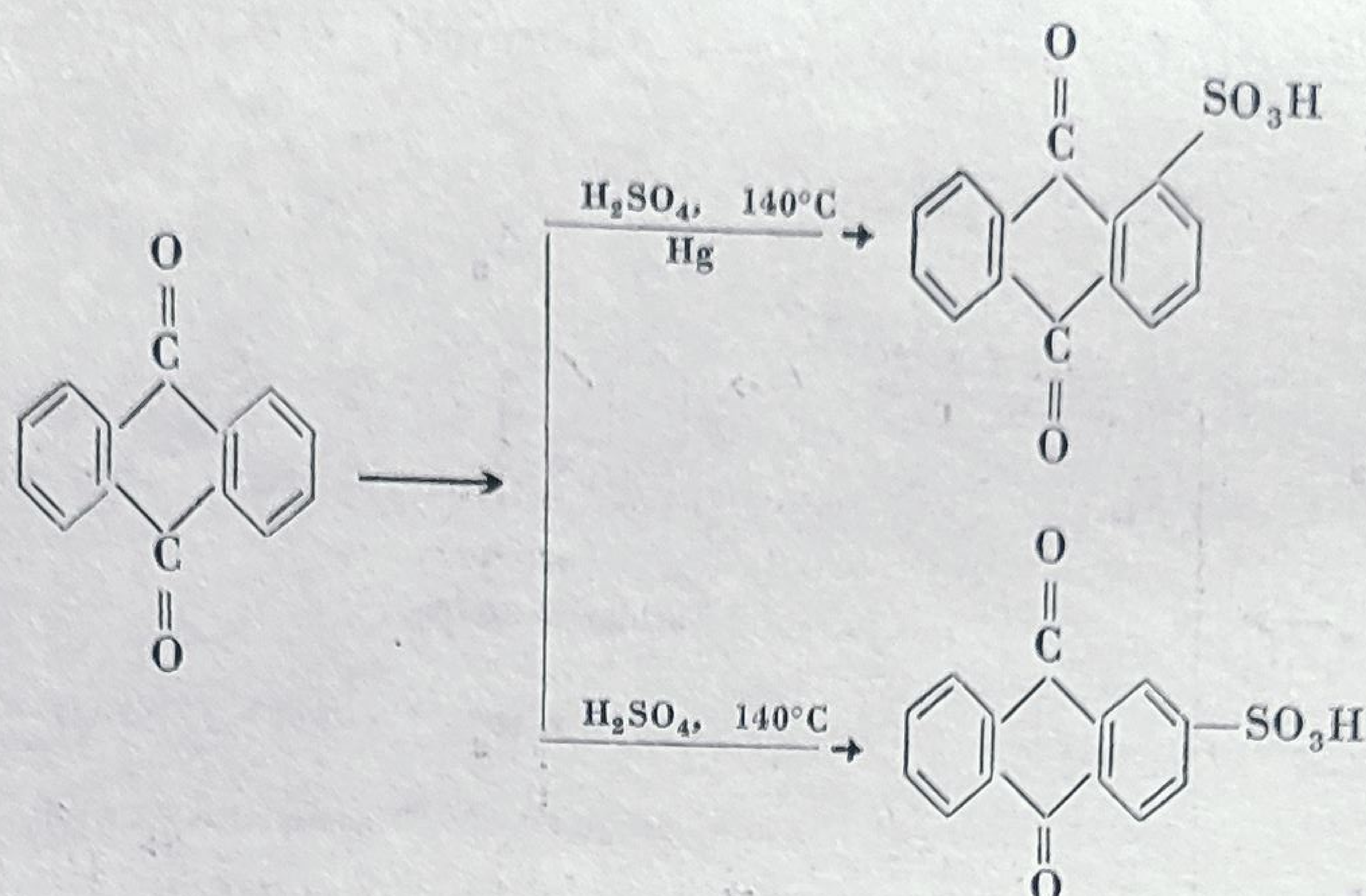


În industria materiilor colorante, se întrebuințează un număr mare de izomeri ai acizilor naftil-amin-sulfonici, de acizi disulfonici ai β-naftolului și de acizi amino-naftol-sulfonici. Dintre aceștia din urmă, acizii 2-amino-8-naftol-6-sulfonic (acidul „gama") și acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic (acidul „H") sînt dintre cei mai utilizați.

Sulfonarea antrachinonei poate fi condusă astfel, încît să se formeze acizi α- sau β-antrachinon-monosulfonici sau acizi disulfonici. Astfel, în absența catalizatorilor se formează mai mult acid β-antrachinon-sulfonic, pe cînd în prezența sărurilor de mercur se formează mai mult acid α-antrachinon-sulfonic.[1]

---

[1] Schimbarea distribuției izomerilor datorită prezenței sărurilor mercurice are loc și la sulfonarea nitro-benzenului și a acidului benzoic.



Sulfonarea antrachinonei se face mai repede cu anhidridă sulfurică; pentru a evita formarea de acizi disulfonici se lucrează în prezența unui mare exces de antrachinonă.

Influența substituenților din nucleul aromatic asupra orientării grupei sulfonice substituite α- în nucleu va fi discutată mai departe (tabela 42).

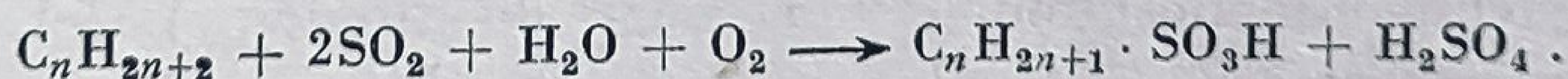
Tabela 42

Influența substituenților asupra orientării substituției grupei sulfonice în nucleul benzenic la sulfonare cu acid sulfuric

Substituent	Compoziția procentuală a produsului rezultat			Substituent	Compoziția procentuală a produsului rezultat		
	Orto	para	meta		orto	para	meta
— NO_2	—	3	97	— CCl_3*	—	—	—
— SO_3H	—	5	95	— $CHCl_2$	10	60	30
— CHO	—	—	100	— CH_3	15	80	5
— COOH	—	14	86	— Cl	—	100	—
— CO—	—	—	100	— OH	15	85	—

* Se sulfonează numai cu SO_3 și dă în acest caz un produs conținînd 100% *m*-derivat.

Sulfonarea cu ceilalți agenți de sulfonare enumerați se aplică pe scară mică. Astfel, se pot obține acizi sulfonici alifatici prin sulfonarea hidrocarburilor în prezența luminii și a oxigenului, cu bioxid de sulf, după reacția:



$$C_nH_{2n+2} + 2SO_2 + H_2O + O_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1} \cdot SO_3H + H_2SO_4 .$$

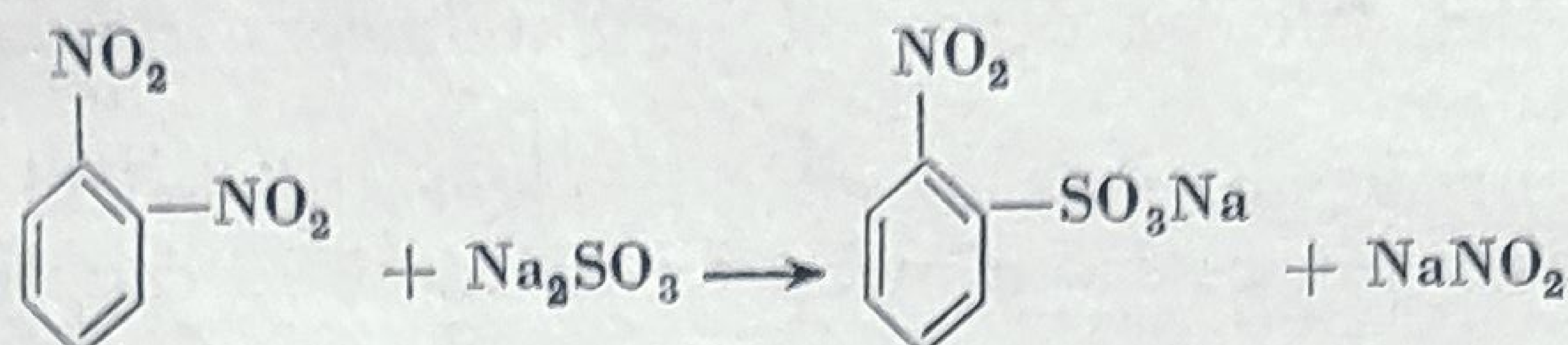
Se utilizează, în general, sulfiții alcalini pentru a substitui atomii de halogeni sau unele grupe $—NO_2$ prin grupe sulfonice: [1]



$$C_2H_5Br + Na_2SO_3 \longrightarrow C_2H_5—SO_3Na + NaBr$$

[1] Fierz David. Operații fundamentale în chimia materiilor colorante. Springer Viena 1952.

sau:



Sulfiții se întrebuințează ca agenți de sulfonare mai ales la prepararea acizilor sulfonici din seria amino-antrachinonelor.

1) *Date termochimice privind reacțiile de sulfonare.* Efectul termic în reacțiile de sulfonare (în care se formează legături $\rangle C-SO_3H$) variază în limite largi cu natura agentului de sulfonare utilizat, cu natura compusului organic supus sulfonării și cu condițiile de lucru care determină starea inițială și finală a reactanților.

Un criteriu de evaluare a acestui efect termic frecvent aplicat este întrebuințarea drept valoare de referință a efectului termic în reacțiile de sulfonare cu SO_3 în stare de vapori pentru compusul luat în considerație.

Într-adevăr, cei mai întrebuințați agenți de sulfonare pe scară industrială sînt: oleum, acidul sulfuric, acidul clor-sulfonic și, pe scară mai mică, combinațiile de coordinație ale trioxidului de sulf cu aminele sau cu eterii. Aceștia pot fi considerați drept combinații ale trioxidului de sulf mai mult sau mai puțin stabile. Se pot enumera astfel hidrații: $SO_3 \cdot H_2O$ (acid sulfuric 100% „monohidrat“), $SO_3 \cdot 2H_2O$ (acid sulfuric 84,5% „dihidrat“), $2SO_3 \cdot H_2O$ (acid pirosulfuric, oleum 45%), acidul clorsulfonic ($ClSO_3H$) care se disociază peste 152°C în HCl și SO_3 și poate fi considerat o combinație coordinativă $HCl \cdot SO_3$, ca și combinațiile trioxidului de sulf cu piridina $2C_5H_5N \cdot SO_3$, și cu dioxanul $O\langle\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}\rangle O \cdot SO_3$ enumerate mai înainte.

Toți acești compuși se formează prin reacții puternic exoterme reversibile, al căror echilibru este deplasat la temperaturi ridicate în sens invers către punerea în libertate — în reacție endotermă — a trioxidului de sulf.

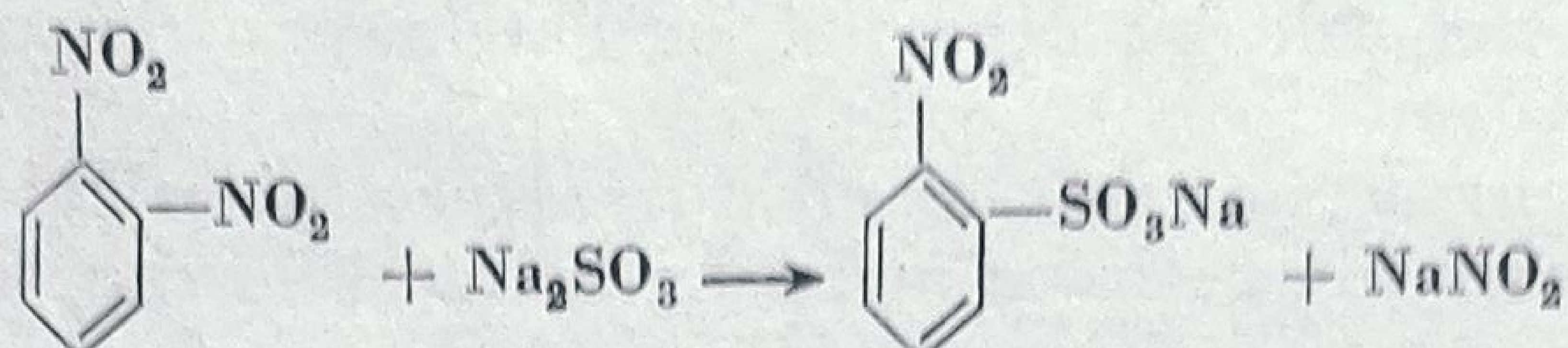
La temperatura ordinară acidul sulfuric și soluțiile de SO_3 în acid sulfuric (oleum) se comportă ca soluții de diferite concentrații ale SO_3 în apă.

Efectul termic global ($\Delta Hs \cdot g$) în reacția de sulfonare va fi dat deci de însumarea (algebrică) a efectului termic al reacției — puternic exoterme — de sulfonare cu SO_3 în stare de vapori ($\Delta Hs \cdot SO_3$ vapori) și a efectului termic în reacția de disociere (endotermă) a agentului de sulfonare cu formare de SO_3 în stare vapori (ΔH disociere):

$$\Delta H \text{ sulf. global} = \Delta H \text{ sulf. } SO_3 \text{ vapori} - \Delta H_{\text{disociere a agentului de sulfonare cu formare de } SO_3}$$

Atunci cînd se lucrează cu SO_3 liq., intervine în relația de mai sus căldura de vaporizare a SO_3 în locul efectului termic al reacției de disociere.

sau :



Sulfiții se întrebuințează ca agenți de sulfonare mai ales la prepararea acizilor sulfonici din seria amino-antrachinonelor.

1) *Date termochimice privind reacțiile de sulfonare.* Efectul termic în reacțiile de sulfonare (în care se formează legături $\rangle C-SO_3H$) variază în limite largi cu natura agentului de sulfonare utilizat, cu natura compusului organic supus sulfonării și cu condițiile de lucru care determină starea inițială și finală a reactanților.

Un criteriu de evaluare a acestui efect termic frecvent aplicat este întrebuințarea drept valoare de referință a efectului termic în reacțiile de sulfonare cu SO_3 în stare de vapori pentru compusul luat în considerație.

Într-adevăr, cei mai întrebuințați agenți de sulfonare pe scară industrială sînt : oleum, acidul sulfuric, acidul clor-sulfonic și, pe scară mai mică, combinațiile de coordinație ale trioxidului de sulf cu aminele sau cu eterii. Aceștia pot fi considerați drept combinații ale trioxidului de sulf mai mult sau mai puțin stabile. Se pot enumera astfel hidrații : $SO_3 \cdot H_2O$ (acid sulfuric 100% „monohidrat“), $SO_3 \cdot 2H_2O$ (acid sulfuric 84,5% „dihidrat“), $2SO_3 \cdot H_2O$ (acid pirosulfuric, oleum 45%), acidul clorsulfonic ($ClSO_3H$) care se disociază peste 152°C în HCl și SO_3 și poate fi considerat o combinație coordinativă $HCl \cdot SO_3$, ca și combinațiile trioxidului de sulf cu piridina $2C_5H_5N \cdot SO_3$, și cu dioxanul $O\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle O \cdot SO_3$ enumerate mai înainte.

Toți acești compuși se formează prin reacții puternic exoterme reversibile, al căror echilibru este deplasat la temperaturi ridicate în sens invers către punerea în libertate — în reacție endotermă — a trioxidului de sulf.

La temperatura ordinară acidul sulfuric și soluțiile de SO_3 în acid sulfuric (oleum) se comportă ca soluții de diferite concentrații ale SO_3 în apă.

Efectul termic global ($\Delta Hs \cdot g$) în reacția de sulfonare va fi dat deci de însumarea (algebrică) a efectului termic al reacției — puternic exoterme — de sulfonare cu SO_3 în stare de vapori ($\Delta Hs \cdot SO_3$ vapori) și a efectului termic în reacția de disociere (endotermă) a agentului de sulfonare cu formare de SO_3 în stare vapori (ΔH disociere) :

$$\Delta H \text{ sulf. global} = \Delta H \text{ sulf. } SO_3 \text{ vapori} - \Delta H_{\text{disociere a agentului de sulfonare cu formare de } SO_3}$$

Atunci cînd se lucrează cu SO_3 liq., intervine în relația de mai sus căldura de vaporizare a SO_3 în locul efectului termic al reacției de disociere.

La sulfonarea dodecil-benzenilor utilizați la fabricarea detergenților, efectul termic astfel calculat concordă cu datele experimentale și este dat în tabela 43.

Este interesant de observat că efectuarea acestui calcul pentru acid sulfuric de concentrații din ce în ce mai mici arată că la concentrațiile de 73% H_2SO_4 efectul exoterm al reacției de sulfonare (în cazul dodecil-benzenilor) este egal cu efectul endoterm al reacției de formare a SO_3 și deci efectul termic global este nul.

Tabela 43

Efectul termic la sulfonarea dodecil-benzenilor izomeri

Agent de sulfonare	Efect termic, în kcal/kg SO_3 *reacționat*
SO_3 vapori	507
SO_3 liq.	382
Oleum cu 20% SO_3	302
H_2SO_4(98% în H_2SO_4)	240 (calculat pentru SO_3 echivalent)

Nu se găsesc în literatură date termodinamice privind în ansamblu aceste aspecte atît de diverse ale reacțiilor de sulfonare.

2) *Date cinetice asupra reacțiilor de sulfonare.* Și în ceea ce privește determinările cinetice în reacțiile de sulfonare, diversitatea condițiilor de lucru experimentate și a problemelor studiate în lucrările publicate pe un lung interval de timp fac foarte dificilă discuția lor sistematică în ansamblu.

Într-adevăr, o mare parte din lucrările publicate au caracterul unor cercetări calitative, iar altele sînt efectuate în condiții particulare (ca sisteme de fază, agent de sulfonare, natură a promotorului etc.) care nu sînt comparabile între ele.

3) *Relații între natura agentului de sulfonare și cinetica reacției de sulfonare.* S-a stabilit[1] astfel, calitativ, că la tratarea alcanilor cu acid sulfuric concentrat viteza reacțiilor de dehidrogenare și de izomerizare (în special a alcanilor cu atomi de carbon terțiar) devine măsurabilă la temperaturi relativ ridicate și este mai mare decît viteza celorlalte reacții posibile.

La tratarea alcanilor cu trioxid de sulf, viteza reacției de formare a acizilor alcani-sulfonici este de aceeași ordine de mărime cu viteza reacțiilor de formare — în aceleași condiții de lucru — a sulfonelor, a esterilor alchilici ai acidului sulfuric, a anhidridelor acizilor sulfonici etc.

Viteza reacțiilor acidului clorsulfonic cu izoalcanii este mai mare decît a reacției cu alcanii[2], celelalte condiții fiind identice.

Nu se cunosc date cinetice concludente pentru reacțiile de sulfoclorurare cu clorură de sulfuril (SO_2Cl_2) a alcanilor și izoalcanilor, deși se cunosc numeroase lucrări în care se prezintă distribuția în diverși produși de reacție posibili simultan (sulfoclorurare la atomi de carbon primari, secundari sau terțiari, formare de derivați sulfoclorurați și clorurați etc.). Se cunoaște faptul că aceste reacții au loc printr-un mecanism radicalic. Energia de activare aparentă a reacției heptanului normal cu un amestec de $SO_2 + Cl_2$ în prezența

[1] Dintre numeroasele lucrări, în această problemă se pot cita: V. Setkina și colab., Izv. Acad. Nauk SSSR, vol. 85 (1952), p. 1045; V. Komorewski, V. Ruther, J. Am. Chem. Soc., vol. 72 (1950), p. 5501.

[2] A. Arbuzov, D. Zelinsky, Chem. Abs., vol. 42 (1948), p. 5857.

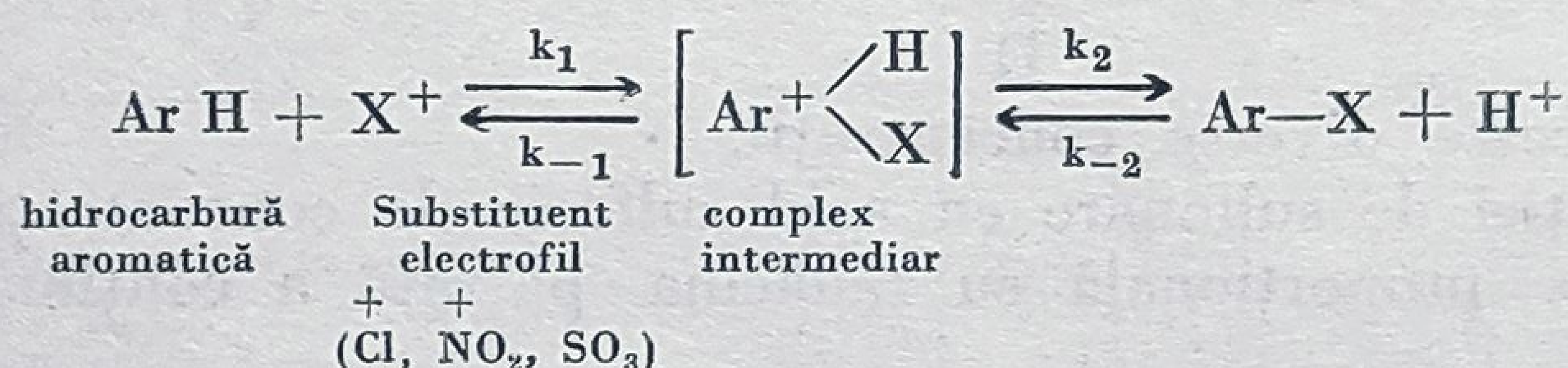
acidului fumans este de circa 6 kcal/mol[1]. Viteza reacțiilor bioxidului de sulf cu alcanii în prezența radiațiilor luminoase cu formare de acizi alchil-sulfinici (R—SOOH) crește în ordinea substituției atomilor de hidrogen legați de atomi de carbon primar, secundar, terțiar[2].

Cinetica reacțiilor alcanilor cu bioxid de sulf în prezența oxigenului și a promotorilor (cu formare intermediară de acizi persulfonici) sau în prezența oxigenului, promotorilor și a apei, aplicate în ultimii ani la prepararea acizilor alchil-sulfonici este, de asemenea, puțin cunoscută. Și în cazul reacțiilor de acest tip se prezintă însă în literatură, de cele mai multe ori, date calitative privind distribuția produșilor de reacție în diverse condiții de lucru.

Mult mai sistematic a fost studiată cinetica reacțiilor de sulfonare în seria aromatică[3].

Cinetica reacției de substituție electrofilă cu SO_3 a grupei sulfonice în nucleul aromatic este diferită de cinetica reacțiilor de substituție — de asemenea electrofile — ale halogenilor sau ale grupei nitro.

Într-adevăr, dacă se consideră, în stare staționară, o reacție generală de substituție electrofilă în nucleul aromatic de tipul:



se constată că în cazul reacției de sulfonare reacția determinantă a vitezei globale de formare a produsului de substituție este reacția de eliminare a grupei funcționale $X^+(SO_3)$ din complexul intermediar ($k_{-1} \gg k_2$), pe cînd în cazul reacțiilor de nitrare și de halogenare, reacția determinantă a vitezei globale este reacția de adiție a grupei funcționale X^+ la nucleul aromatic ($k_{-} \ll k_2$). În consecință, se vede că în reacțiile de sulfonare se poate atinge (din motive atît cinetice cît și termodinamice) o compoziție de echilibru conținînd proporții apreciabile fie de reactanți, fie de produși, ceea ce arată caracterul reversibil al acestei reacții. Celelalte reacții de substituție electrofilă (halogenare, nitrare) au, practic, un caracter ireversibil.

Reacția de sulfonare cu anhidridă sulfurică a unei serii de combinații aromatice (benzen, clor-benzen, nitro-benzen etc.) decurge după o cinetică de ordinul II față de trioxidul de sulf și de ordinul I față de compusul aromatic supus sulfonării[4].

Faptul că reacția este, din punct de vedere cinetic, de ordinul II față de SO_3 a determinat pe unii autori să admită că specia moleculară care participă efectiv la reacție este dimerul trioxidului de sulf (S_2O_6).

---

[1] F. Asinger, *Chimia și tehnologia hidrocarburilor parafinice, loc. cit.*, p. 395.
[2] F. Dainton, K. Ivin, Trans. Faraday Soc., vol. 46 (1950), p. 34.
[3] N. N. Vorojțov, *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților, loc. cit.*; C. D. Nenițescu, *Chimia organică*, vol. I., Editura tehnică (1960), p. 480; D. Vicory, C. Hinshellwood, J. Chem. Soc. (1944), p. 659; F. Stubls, C. Williams, C. Hinshellwood, *ibid.* (1948), p. 1065; I. Joffe, *Sulfonarea substanțelor organice*, Moscova (1944).
[4] E. Dresel, H. Hinshellwood, J. Chem. Soc. (1949), p. 649.

Energia de activare a reacţiilor de sulfonare cu trioxidul de sulf este de circa 4,8 kcal/mol în cazul benzenului şi de circa 11,4 kcal/mol în cazul nitrobenzenului. Pentru una din seriile studiate, energia de activare este proporţională cu dipol-momentul compuşilor aromatici.

Pentru unele reacţii de sulfonare cu oleum (de exemplu reacţia de sulfonare a *p*-nitro-toluenului) s-au stabilit relaţii cinetice de ordinul I, atît faţă de trioxidul de sulf cît şi faţă de compusul aromatic[1].

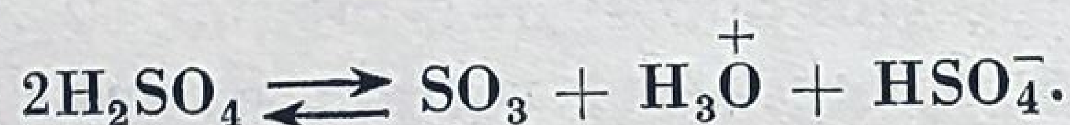
Energia de activare a acestei reacţii este de circa 14—15 kcal/mol după unii autori şi de circa 18 kcal/mol după alţii.

Viteza reacţiei de sulfonare a aceluiaşi compus (*p*-nitro-toluen) cu acid sulfuric monohidrat este de circa 100 de ori mai mică decît viteza reacţiei de sulfonare cu oleum conţinînd 2,4% SO_3.

Valorile constantei de viteză a reacţiei de ordinul II sînt din ce în ce mai mici, pe măsură ce scade concentraţia acidului sulfuric. Faptul acesta se datoreşte schimbării distribuţiei procentuale a diferitelor specii moleculare (SO_3, S_2O_6, H_2SO_4, HSO_4^-, $H_3\overset{+}{S}O_4$ ($H-\overset{+}{O}(H)-SO_3H$), $\overset{+}{S}O_3H$, $H_3\overset{+}{O}$ etc.) care pot exista în sistem la aceste diverse concentraţii.

Viteza reacţiei de sulfonare cu acid sulfuric de concentraţii între 92 şi 99% este invers proporţională cu rădăcina pătrată a conţinutului de apă din sistem.

Se admite că şi în cazul acidului sulfuric conţinînd apă, specia moleculară care participă la reacţia de sulfonare este tot trioxidul de sulf format după reacţia cunoscută:



$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_3\overset{+}{O} + HSO_4^-.$$

Energia de activare a reacţiilor de sulfonare cu acid sulfuric concentrat pentru unii compuşi aromatici este de circa 27 kcal/mol.

Ţinînd seama că valoarea căldurii de reacţie dintre trioxidul de sulf şi apă este de circa 20 kcal/mol, unii autori au apreciat energia de activare a reacţiei de sulfonare cu SO_3 în sistemul de reacţie considerat mai sus (acid sulfuric conţinînd apă) la circa 4,7 kcal/mol.

4) *Relaţii între structura compusului aromatic supus sulfonării şi cinetica reacţiei*. În ceea ce priveşte relaţiile dintre structura compuşilor aromatici şi viteza reacţiilor de sulfonare se găsesc în literatură atît date calitative cît şi cantitative. Pentru a putea fi discutate comparativ, trebuie să se facă o examinare atentă a condiţiilor în care au fost determinate. Unul din criteriile calitative de evaluare a vitezelor relative de sulfonare ale hidrocarburilor cu diferite structuri este concentraţia minimă de acid sulfuric — exprimată în procente SO_3 — la care viteza reacţiei nu mai este practic măsurabilă. Această valoare a fost denumită „π de sulfonare“.

Astfel, pentru benzen această valoare π este de circa 64% (sau 78% H_2SO_4) la temperaturi sub 100°C şi nu variază practic în prezenţa catalizatorilor. Nu se cunosc date sigure asupra variaţiei valorii π cu temperatura în cazul sulfonării

[1] I. Joffe, *Sulfonarea substanţelor organice, loc. cit.*; A. Condray, S. Davies, J. Chem. Soc. (1949), p. 1871.

benzenului. În cazul sulfonării naftalinei, valoarea π este la 60°C de 56 (68% H_2SO_4), iar la 160°C de 52 (63% H_2SO_4).

Utilizarea valorii π drept criteriu de evaluare a vitezelor relative de sulfonare este dificilă datorită variațiilor apreciabile ale acestei valori cu condițiile particulare de lucru (eficacitatea contactării, raportul de reactanți etc.)[1].

S-au determinat însă valorile constantelor de viteză și energiile de activare ale reacțiilor de sulfonare cu acid sulfuric monohidrat (tabela 44) și cu trioxid de sulf (tab. 45) ale unor compuși aromatici.

Tabela 44

Constante de viteză și energii de activare ale unor reacții de sulfonare cu acid sulfuric monohidrat[2]

Compusul	Constanta de viteză a reacției $k \cdot 10^6$ la 40°C, l/mol/s	Energie de activare, kcal/mol
Benzen	15,5	7,5
Toluen	78,7	6,7
m-Xilen	116,7	6,4
Naftalină	141,3	6,1
Clor-benzen	10,6	8,9
p-Clor-toluen	17,1	7,4
Nitro-benzen	0,24	11,06
p-Nitro-toluen	3,3	9,77

Tabela 45

Constantele de viteze și energiile de activare ale unor reacții de sulfonare cu trioxid de sulf[3]

Compusul	Constanta de viteză a reacției k la 40°C, l/moli/s	Energia de activare, kcal/mol
Benzen	48,8	4,8
Clor-benzen	2,4	7,72
Nitro-benzen	$7,8 \times 10^{-6}$	11,4
p-Nitro-toluen	$9,5 \times 10^{-4}$	11,02

[1] S. Joffe, Jurnal obscei himii, vol. 3 (1933), pp. 437, 505; A. Spîrskov, *ibid.*, vol. 14 (1944), p. 833.
[2] Stubbs, Williams, Hinshellwood, J. Chem. Soc. (1948), p. 1065.
[3] Dresel, Hinshellwood, J. Chem. Soc. (1944), p. 649.

Viteza relativă de sulfonare cu acid concentrat a alchil-benzenilor este dată în tabela 46[1].

Tabela 46

Viteze relative de sulfonare cu acid sulfuric

Compusul	Viteza relativă
Toluen	1
Etil-benzen	0,95
Izopropil-benzen	0,66
Terțiar-butil-benzen	0,56
o-Xilen	3,5

Viteza de sulfonare a hidrocarburilor policiclice (antracen, fenantren etc.) este mult mai mare și are drept rezultat formarea de derivați polisulfonați chiar la conversii mici în produși de sulfonare.

În general, combinațiile aromatice avînd doi substituenți în poziția meta se sulfonează cu viteze mai mari decît acelea care au substituenți în pozițiile para (de exemplu *m*-xilenul se sulfonează cu viteze mai mari decît *p*-xilenul).

Numeroase indicații asupra vitezelor relative de substituție a grupei sulfonice în diferitele poziții ale ciclurilor aromatice se găsesc în lucrările clasice și mereu actuale privind orientarea substituției în combinațiile aromatice.

În cea mai mare parte din aceste lucrări se prezintă însă distribuția procentuală a diferiților izomeri (de cele mai multe ori este vorba de izomeri orto, meta, para), în funcție de natura agentului de sulfonare și de natura substituentului preexistent în combinația aromatică supusă sulfonării.

Se cunoaște astfel distribuția izomerilor la sulfonarea toluenului în diferite condiții de lucru așa cum se vede în tabela 47.

Tabela 47

Distribuția izomerilor obținuți la sulfonarea toluenului cu diferiți agenți de sulfonare [2]

Agent de sulfonare	Distribuția izomerilor		
	orto	meta	para
Acid clor-sulfonic la 35°C	37,5	3,8	58,8
Trioxid de sulf la 40—55°C	12	9	74
Acid sulfuric de 96% concentrație la : 35°C	30,6	6,3	62,0
75°C	15,3	6,2	78,5
100°C	3,9	14,4	81,7

[1] Hughes D, Davenport A, în *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. III, *loc. cit.*, p. 538.

[2] H. Nelson, H. Brown, „Substituție aromatică“, în B. Brooks, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. III, *loc. cit.*, p. 165.

Viteza reacţiilor de substituţie a grupei sulfonice în poziţiile orto, meta, para variază în mod diferit cu temperatura, ceea ce determină o schimbare a distribuţiei produşilor de reacţie cu temperatura[1] (tabela 48).

Tabela 48

Distribuţia produşilor de sulfonare ai toluenului la 25 şi la 50°C

Temperatura	% izomeri		
	orto	meta	para
25°C	18—22	4—6	74—76
50°C	12—18	5—6	78—82

Variaţia distribuţiei produşilor de sulfonare izomeri cu temperatura este şi mai mare în cazul naftalinei, unde, la temperaturi joase, se obţin proporţii mari de acid α-naftalin-sulfonic care se formează cu viteze mai mari decît izomerul β, dar care este însă, din punct de vedere termodinamic, mai puţin stabil decît acesta. La temperaturi ridicate se formează — datorită deplasării echilibrului — proporţii mari de acid β-naftalin-sulfonic, care este izomerul mai stabil din punct de vedere termodinamic.

Se vede că la temperaturi joase reacţia este „controlată“ cinetic, iar la temperaturi ridicate este „controlată“ termodinamic.

În concordanţă cu cele spuse mai sus, variaţia distribuţiei produşilor de sulfonare ai naftalinei cu acid sulfuric, cu temperatura, este prezentată în graficul din figura 112.

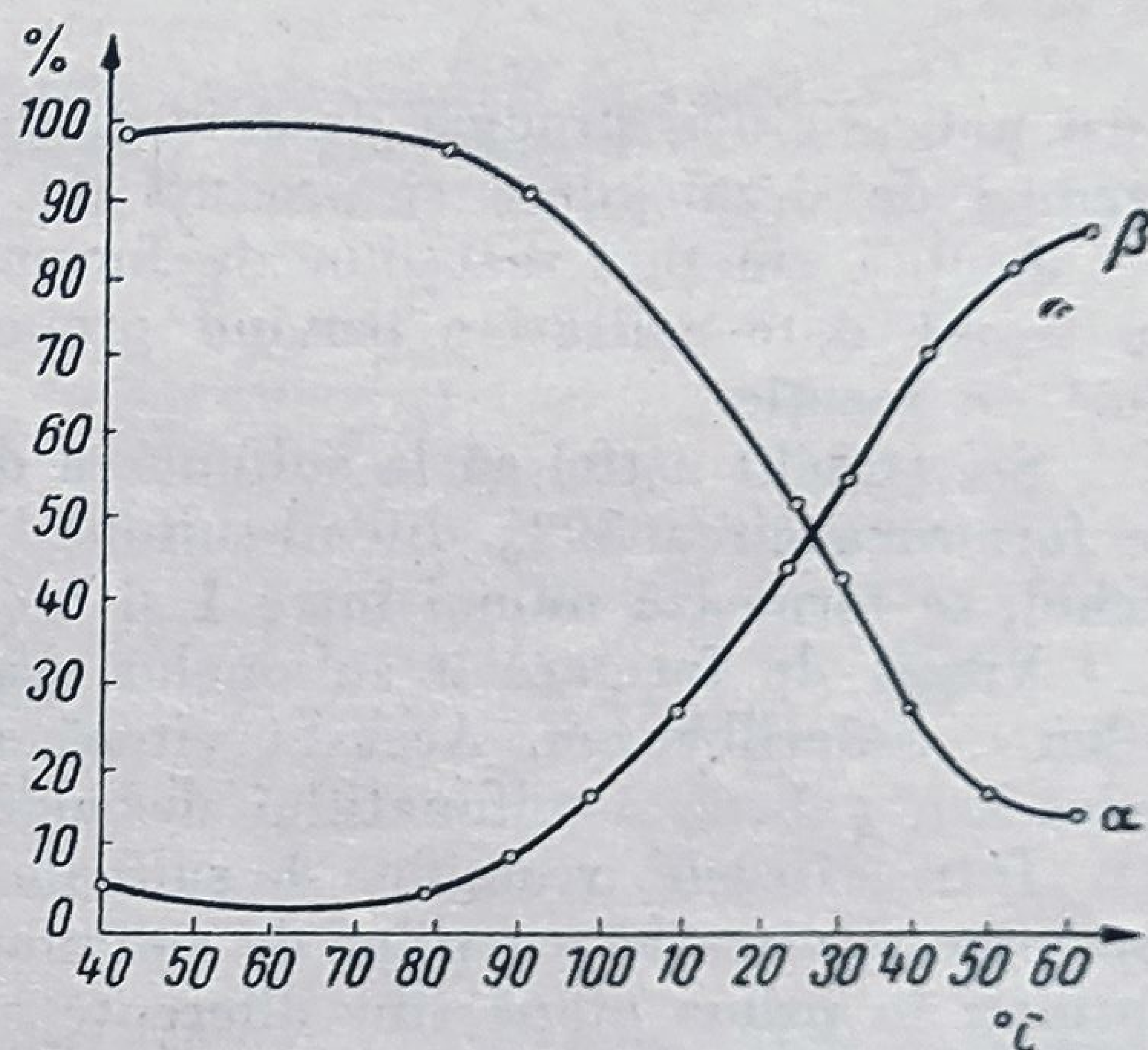


Fig. 112. Variaţia distribuţiei produşilor de sulfonare ai naftalinei cu temperatura.

Trebuie menţionat că în cursul acestui proces au loc şi reacţii de izomerizare prin migrarea grupei sulfonice din poziţia α în poziţia β. De asemenea, trebuie observat că variaţia acestor viteze de sulfonare cu temperatura este diferită pentru acid sulfuric de concentraţii diferite.

5) *Influenţa catalizatorilor*[2]. Deşi se cunosc o serie de reacţii de sulfonare în care prezenţa catalizatorilor (sulfat de mercur, de cupru, de sodiu, vanadat de amoniu, bicromat de potasiu, iod) modifică fie viteza reacţiei globale de

[1] C. England, W. Aries, F. Othmer, Ind. Engng. Chem., vol. 45 (1953), p. 189.

[2] N. Vorojţov, *Bazele sintezei produşilor intermediari şi coloranţilor, loc. cit.*, p. 81

Viteza reacţiilor de substituţie a grupei sulfonice în poziţiile orto, meta, para variază în mod diferit cu temperatura, ceea ce determină o schimbare a distribuţiei produşilor de reacţie cu temperatura[1] (tabela 48).

Tabela 48

Distribuţia produşilor de sulfonare ai toluenului la 25 şi la 50°C

Temperatura	% izomeri		
	orto	meta	para
25°C	18—22	4—6	74—76
50°C	12—18	5—6	78—82

Variaţia distribuţiei produşilor de sulfonare izomeri cu temperatura este şi mai mare în cazul naftalinei, unde, la temperaturi joase, se obţin proporţii mari de acid α -naftalin-sulfonic care se formează cu viteze mai mari decît izomerul β, dar care este însă, din punct de vedere termodinamic, mai puţin stabil decît acesta. La temperaturi ridicate se formează—datorită deplasării echilibrului — proporţii mari de acid β -naftalin-sulfonic, care este izomerul mai stabil din punct de vedere termodinamic.

Se vede că la temperaturi joase reacţia este „controlată" cinetic, iar la temperaturi ridicate este „controlată" termodinamic.

În concordanţă cu cele spuse mai sus, variaţia distribuţiei produşilor de sulfonare ai naftalinei cu acid sulfuric, cu temperatura, este prezentată în graficul din figura 112.

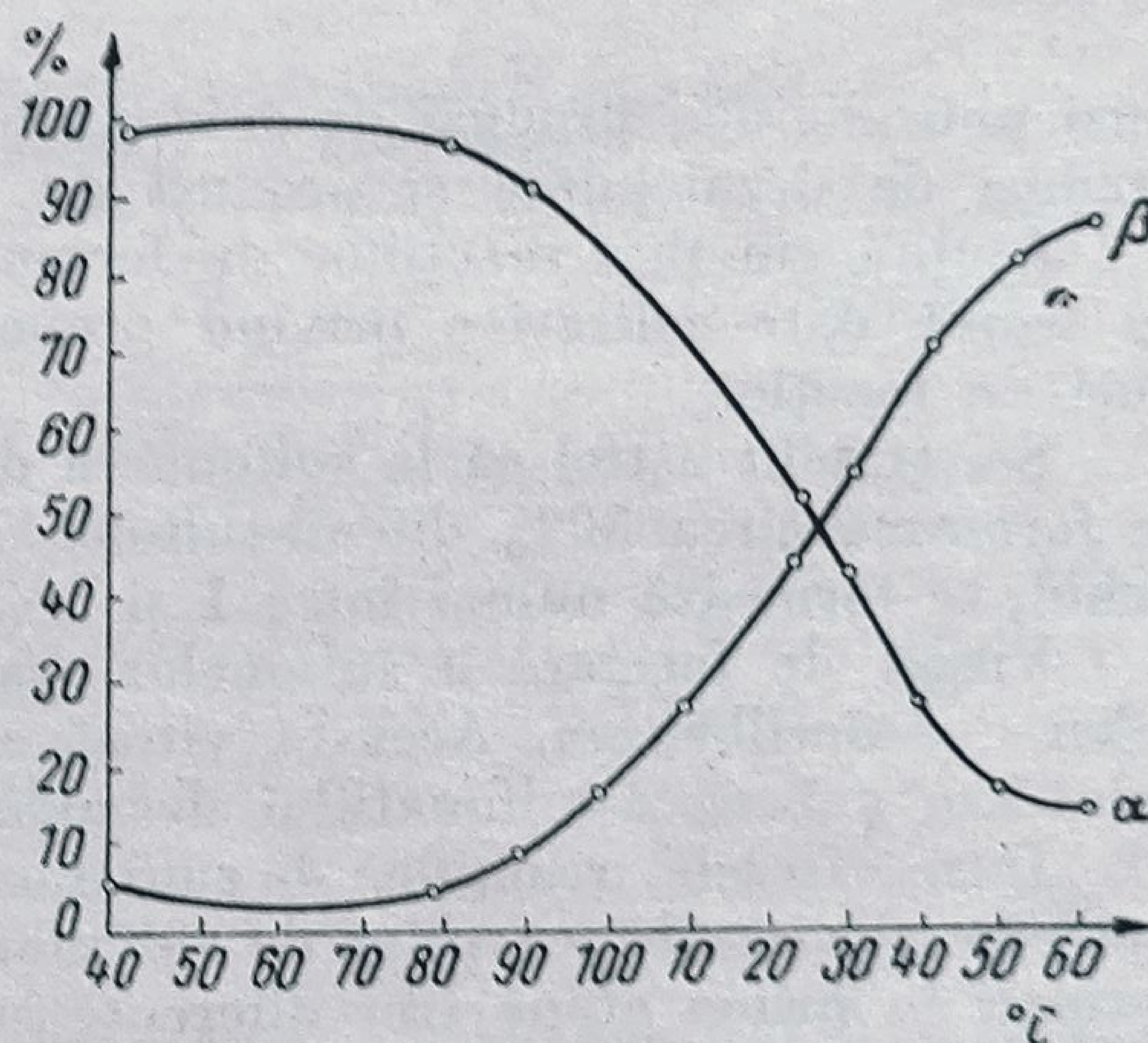


Fig. 112. Variaţia distribuţiei produşilor de sulfonare ai naftalinei cu temperatura.

Trebuie menţionat că în cursul acestui proces au loc şi reacţii de izomerizare prin migrarea grupei sulfonice din poziţia α în poziţia β. De asemenea, trebuie observat că variaţia acestor viteze de sulfonare cu temperatura este diferită pentru acid sulfuric de concentraţii diferite.

5) *Influenţa catalizatorilor*[2]. Deşi se cunosc o serie de reacţii de sulfonare în care prezenţa catalizatorilor (sulfat de mercur, de cupru, de sodiu, vanadat de amoniu, bicromat de potasiu, iod) modifică fie viteza reacţiei globale de

[1] C. England, W. Aries, F. Othmer, Ind. Engng. Chem., vol. 45 (1953), p. 189.

[2] N. Vorojţov, *Bazele sintezei produşilor intermediari şi coloranţilor, loc. cit.*, p. 81

sulfonare, fie raportul dintre vitezele de formare ale diferiţilor izomeri, nu s-a publicat un studiu sistematic al proceselor de cataliză în acest domeniu.

De altfel, cea mai mare parte din reacţiile de sulfonare aplicate industrial se realizează în absenţa catalizatorilor.

Unul din exemplele cele mai cunoscute este utilizarea sulfatului de mercur la sulfonarea antrachinonei cu oleum. În prezenţa acestui catalizator se obţin conversii mari în acid α - antrachinon-sulfonic.

S-a stabilit de asemenea că în prezenţa sărurilor de mercur se schimbă raportul dintre vitezele de substituţie în poziţiile orto, meta şi para, în special în cazul sulfonării combinaţiilor aromatice care conţin substituenţi de ordinul II ($-NO_2$, $-COOH$, $-SO_3H$).

În cazul derivaţilor naftalinei însă, în prezenţa catalizatorilor de mercur viteza reacţiilor de oxidare simultan posibile creşte mai mult decît viteza reacţiilor de sulfonare, astfel încît utilizarea lor nu este indicată în acest caz.

În literatură se menţionează de asemenea schimbarea raportului dintre vitezele reacţiilor de sulfonare şi vitezele reacţiilor de oxidare datorite acidului sulfuric în prezenţa ionilor metalelor alcaline. Se reduce în felul acesta conversia în produşi de oxidare.

6) *Produşi secundari.* Principalii produşi secundari care se pot forma simultan sau succesiv în cursul reacţiilor de sulfonare sînt : sulfone ($R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{S}}-R$), acizi polisulfonici, produşi de oxidare (hidroxiderivaţi, alţi derivaţi oxigenaţi), produşi de dezalchilare şi produşi de izomerizare.

Asupra cineticii reacţiilor de formare ale acestor produşi se cunosc mai cu seamă date calitative privind proporţiile rezultate în amestecul de produşi de reacţie.

S-a stabilit astfel că la sulfonarea directă a benzenului cu trioxid de sulf se formează circa 30% difenil-sulfonă [1]; dacă însă se utilizează solvent SO_2 lichid, se formează numai între 1 şi 5% sulfonă.

Viteza de formare a sulfonelor scade în ordinea benzen $<$ toluen $<$ *o*-xilen $<$ dodecilbenzen. Această viteză scade de asemenea în prezenţa sulfatului sau a benzen-sulfonatului de sodiu.

Între vitezele reacţiilor de sulfonare ale hidrocarburilor aromatice mononucleare şi vitezele reacţiilor de sulfonare ulterioară a acizilor monosulfonici formaţi în prima etapă sînt diferenţe suficient de mari pentru ca reacţia să poată fi condusă cu conversii mari în sensul dorit.

În cadrul hidrocarburilor aromatice polinucleare superioare (antracen, fenantren) însă, aceste diferenţe sînt mici şi de cele mai multe ori se obţin proporţii apreciabile atît de acizi monosulfonici cît şi de acizi polisulfonici.

În cazul acestor hidrocarburi devin apreciabile şi vitezele reacţiilor de oxidare.

Reacţiile de substituţie a grupelor alchil (reacţii Iacobsen) au loc uneori în cazul sulfonării polialchil-benzenilor. Astfel, în cazul sulfonării cu SO_3 la

---

[1] N. Planovskii, Z. Kogan, Prom. Org. Him., vol. 7 (1940), p. 296.

40°C a *p*-terțiar-dodecil-toluenului se formează circa 20% produși de dealchilare.

7) *Reversibilitatea reacției de sulfonare.* S-a văzut mai înainte că reacția de sulfonare este reversibilă și că echilibrul reacției poate fi deplasat în diferite condiții de lucru, fie către formarea de acizi sulfonici, fie către formarea de hidrocarburi.

Reacția de hidroliză (sau de „desulfonare“) $R-SO_3H + H_2O \rightarrow RH + H_2SO_4$ este o reacție de cataliză acidă. Viteza reacției crește mult o dată cu concentrația acizilor utilizați (H_2SO_4, H_3PO_4, HBr, HCl).

De asemenea, s-a stabilit că pentru o creștere de temperatură de 10°C, viteza reacției de hidroliză crește de 2,5 pînă la 3,5 ori.

Studii cinetice cantitative [1] au arătat că în anumite condiții de lucru, viteza reacției de desulfonare este independentă de concentrația acidului sulfonic și de natura anionului acidului anorganic, dar este proporțională cu activitatea ionilor de hidrogen din soluție [2].

Viteza reacției de desulfonare este funcție și de natura celorlalți substituenți existenți în molecula acizilor aril-sulfonici.

În literatura tehnologică, se utilizează frecvent drept criteriu calitativ de apreciere a vitezei relative de hidroliză a diferiților acizi alchil-aril-sulfonici „pragul“ de temperatură la care se poate constata că începe reacția de desulfonare (tabela 49).

Tabela 49

Temperatura la care începe reacția de desulfonare a unor acizi alchil-aril-sulfonici în prezența acidului fosforic

Acidul	t°C
$C_6H_5-SO_3H$ (acid benzen-sulfonic)	227
$CH_3-C_6H_4-SO_3H$ (*o*-toluen-sulfonic)	188
$CH_3-C_6H_4-SO_3H$ (*m*-toluen-sulfonic)	155
$CH_3-C_6H_4-SO_3H$ (*p*-toluen-sulfonic)	186
$(CH_3)_2C_6H_3-SO_3H$ (2,4-dimetil-benzen-sulfonic)	137
$(CH_3)_2C_6H_3-SO_3H$ (3,4-dimetil-benzen-sulfonic)	175
$(CH_3)_3C_6H_2-SO_3H$ (2,4,6-trimetil-benzen-sulfonic)	80

Acidul α-naftalin-sulfonic se hidrolizează cu viteze măsurabile începînd de la circa 70°C, pe cînd acidul β-naftalin-sulfonic se hidrolizează începînd de la circa 113°C [3].

Așa cum arată I. Joffe [4], acest criteriu de comparare a vitezelor de reacție nu are o utilitate reală decît dacă variația vitezelor acestor reacții cu temperatura este foarte mare chiar în zona de temperaturi experimentată.

---

[1] G. Baddeley, G. Hart, J. Kenner, Nature, vol. 154 (1944), p. 361.
[2] *Ibidem.*
[3] A. Sprîskov, Journ. Obscei Himii, vol. 16 (1946), p. 2129.
[4] I. Joffe, *Sulfonarea substanțelor organice, loc. cit.*

Totuşi, în unele cazuri, ca de exemplu al acizilor sulfonici ai xilenilor, diferenţele dintre vitezele acestor reacţii sînt suficient de mari pentru a permite izolarea *m*-xilenului pur din amestecul de acizi sulfonici ai celor trei xileni izomeri[1].

S-au putut separa, prin aceeaşi metodă, diferite clase de hidrocarburi din gudroanele de la rafinarea uleiurilor minerale[2].

b. Procedee industriale de sulfonare

Cele mai multe reacţii de sulfonare se realizează în fază lichidă în sistem discontinuu eterogen. În cazuri mai rare, unul dintre reactanţi se găseşte în stare de vapori sau în stare gazoasă.

Uneori se aplică această din urmă metodă în cazul hidrocarburilor volatile (de exemplu, benzenul poate fi sulfonat prin barbotarea vaporilor de benzen prin acid sulfuric la 160°C) sau cînd se utilizează agenţi de sulfonare în stare de vapori (SO_3, SO_2Cl_2) sau în stare gazoasă (SO_2).

Problemele tehnologice principale în fabricarea acizilor sulfonici sînt : asigurarea temperaturii de reacţie, menţinerea concentraţiei minime necesare pentru agentul de sulfonare, separarea acizilor sulfonici şi înlăturarea pierderilor (datorită reacţiilor secundare, solubilizării acizilor sulfonici în acidul rezidual şi manoperei însăşi).

Regimul de temperatură al reacţiei se asigură utilizînd reactoare cu sisteme de încălzire indirectă prin circulaţie de lichide (apă sau ulei cald) sau, cînd este cazul, cu abur supraîncălzit.

Transferul de căldură se face prin manta exterioară sau prin serpentine.

Ordinea încărcării reactanţilor în vasul de sulfonare variază de la caz la caz ; în general, în cazul compuşilor volatili, acidul sulfuric se adaugă peste compusul încărcat în prealabil.

Menţinerea concentraţiei necesare în acid sulfuric se poate face eliminînd apa de reacţie formată (prin distilare în vid sau prin antrenare cu vaporii unui compus volatil, ca CCl_4 sau eter de petrol), utilizînd de la început un exces de acid sulfuric sau adăugînd în cursul reacţiei oleum conţinînd cantitatea corespunzătoare de SO_3.

Separarea acizilor sulfonici din amestecul de reacţie poate fi făcută uneori prin simplă diluare cu apă şi prin răcire (acidul *p*-toluen-sulfonic, de exemplu, precipită în aceste condiţii). În general însă, pentru separare este necesar să se prepare sărurile alcaline sau alcalino-pămîntoase. Prin diluarea amestecului de reacţie cu apă şi prin tratare cu clorură de sodiu precipită sulfonaţii de sodiu formaţi după reacţia :



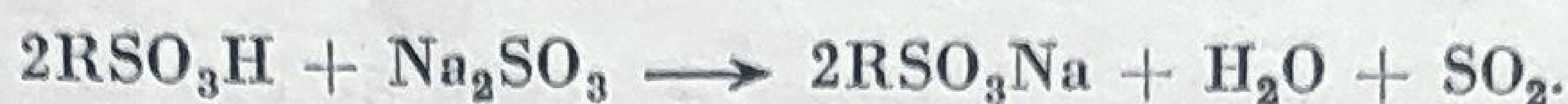
$$RSO_3H + NaCl \longrightarrow RSO_3Na + HCl.$$

---

[1] W. Löfgren, Swensk Kem. Tidsk, vol. 60 (1948), p. 281 ; J. Moir, J. Termini, B. Willinghom, F. Rossini, J. Res. National-Bureau of Standards, vol. 37 (1946), p. 229.

[2] R. Sperling, Ind. Engng. Chem., vol. 40 (1948), p. 890.

În loc de clorură de sodiu se poate utiliza sulfitul de sodiu obținut ca produs secundar la prepararea fenolului și a naftolului prin topirea alcalină a sărurilor de sodiu ale acizilor sulfonici respectivi:

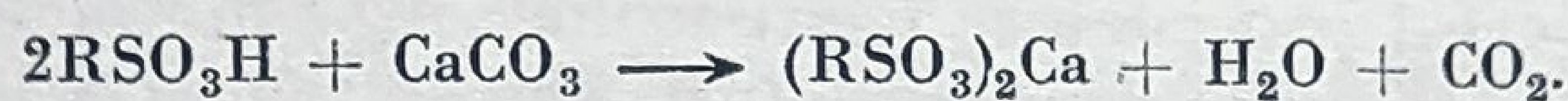


$$2RSO_3H + Na_2SO_3 \longrightarrow 2RSO_3Na + H_2O + SO_2.$$

Acidul sulfuric rămas în amestec dă, la tratare cu clorură de sodiu, sulfat acid de sodiu ($NaHSO_4$), iar la tratare cu sulfit de sodiu — sulfat neutru de sodiu și bioxid de sulf ($H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + H_2O$).

Această metodă se aplică în cazul cînd amestecul de reacție rezultat conține cantități mici de acid sulfuric, astfel încît sulfonații de sodiu precipitați să conțină cantități mici de sulfat de sodiu (2—5%). Acest amestec poate fi întrebuințat direct la topirea alcalină.

În cazul cînd amestecul de reacție conține cantități mari de acid sulfuric, se prepară sărurile de calciu ale acizilor sulfonici prin tratare cu o suspensie apoasă de carbonat de calciu sau cu lapte de var:



$$2RSO_3H + CaCO_3 \longrightarrow (RSO_3)_2Ca + H_2O + CO_2.$$

Simultan, acidul sulfuric dă sulfat de calciu ($CaSO_4$), practic insolubil în apă. Sulfonații de calciu rămași în soluție, mai solubili, sînt separați de sulfatul de calciu prin filtrare.

Din soluția apoasă de sulfonați de calciu rămasă se pot prepara, prin tratare cu carbonați de sodiu, sulfonații de sodiu liberi de alte săruri de sodiu:



$$(RSO_3)_2Ca + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RSO_3Na + CaCO_3.$$

Carbonatul de calciu insolubil se separă de soluția apoasă a sulfonaților de sodiu, ca și gipsul, prin filtrare. Acizii monosulfonici, acizii di- și trisulfonici și izomerii lor pot fi separați uneori unii de alții prin cristalizarea fracționată a sărurilor lor de calciu, de bariu sau de amoniu.

Cea mai mare parte din acizii sulfonici sînt higroscopici și se întrebuințează sub formă de săruri de sodiu, de potasiu sau de amoniu.

Aparatura instalațiilor de sulfonare este construită din fontă, în cazul cînd se lucrează cu acid sulfuric, și din oțeluri în cazul cînd se lucrează cu oleum.

1) *Fabricarea acidului benzen-sulfonic.* Acidul benzen-monosulfonic se fabrică prin sulfonarea benzenului atît în fază lichidă, cît și în fază de vapori.

Sulfonarea în fază lichidă. În concordanță cu considerentele economice expuse mai înainte, sulfonarea industrială a benzenului se face de cele mai multe ori cu oleum conținînd 5—6% SO_3. Vasul de sulfonare în care se încarcă benzenul este dotat cu manta de încălzire (sau răcire), cu agitație și cu condensator de reflux.

În unele instalații, vasul de sulfonare este o autoclavă rezistentă la 3—5 at. În vasul de sulfonare în care se găsește benzenul se introduce, în mici porțiuni, oleum, astfel încît temperatura să nu depășească 40°C. Se adaugă, de obicei, o cantitate de oleum egală cu dublul cantității de benzen.

Pentru un reactor conținînd 500—1 000 kg benzen, adăugarea de oleum durează circa 6—8 ore.

După ce s-a adăugat întreaga cantitate, se ridică temperatura la 100—110°C, introducîndu-se abur în manta și aducînd astfel benzenul nereacționat

la fierbere. După circa 3 ore, reacția este terminată, ultimele resturi de benzen care nu au reacționat (circa 0,4%) sînt distilate, iar masa de reacție este diluată cu o cantitate de apă de 4 ori mai mare decît cantitatea de benzen supusă sulfonării.

Această soluție poate fi neutralizată cu lapte de var sau cu sulfat de sodiu și, cum s-a arătat mai înainte [1], din ea se separă sarea de calciu sau de sodiu.

Sulfonarea benzenului în fază de vapori are loc prin barbotarea unui mare exces de benzen în stare de vapori supraîncălziți (160—170°C) prin acid sulfuric concentrat (90—92%), la 160—180°C. Cea mai mare parte din apa de reacție (circa 90%) este antrenată de vaporii de benzen, care nu au reacționat, astfel încît concentrația acidului se menține ridicată, pînă la o conversie apreciabilă în acid sulfonic. Viteza de trecere a vaporilor de benzen este de circa 1,25 părți în greutate benzen pentru o parte acid, pe oră. Astfel se pot utiliza circa 97% din acidul sulfuric.

Circulația materialelor într-o instalație industrială de sulfonare continuă a benzenului prin acest procedeu se poate urmări ușor în schema din figura 113.

Procedeul se poate aplica și altor produși volatili: toluen, xilen, clorbenzen. În cazul benzenului se aplică procedee de sulfonare în sistem continuu, trecînd în contracurent benzen și acid sulfuric; în unele sisteme se trece un mare exces de benzen, astfel încît acidu sulfonic este extras de benzen, iar în alte sisteme se barbotează vaporii de benzen printr-un mare exces de acid sulfuric, care antrenează acidul sulfonic. Prin sulfonarea benzenului la temperaturi mai înalte (200—250°C) se formează acidul *m*-benzendisulfonic.

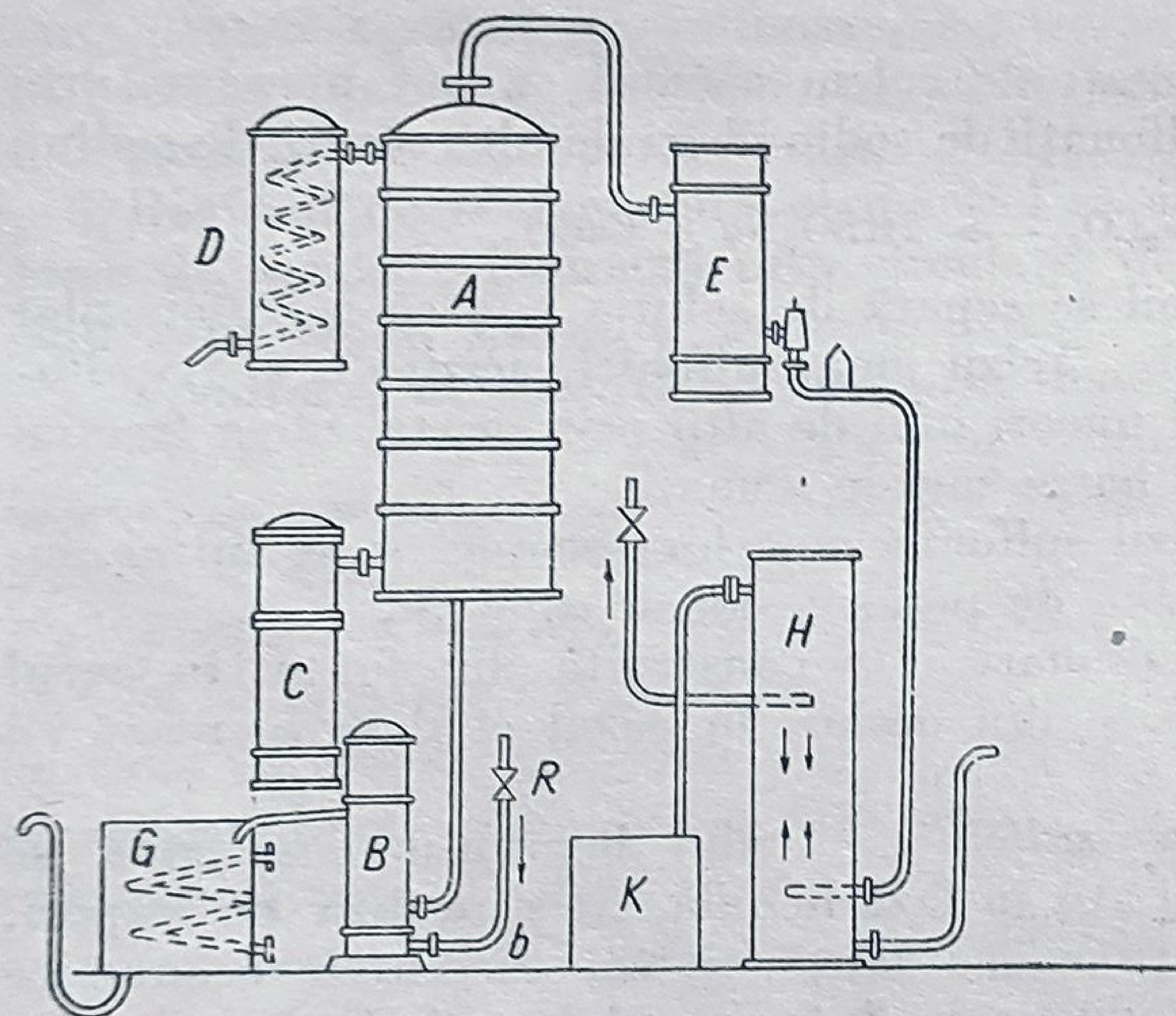


Fig. 113. Schema de principiu a instalației de sulfonare continuă a benzenului:

A—coloană de reacție; B — schimbător de căldură; b — conductă pentru acid benzen-sulfonic, C—evapor tor de benzen; D—intrare acid sulfuric; E — răcitor pentru vapori de apă; G — vas depozit pentru acid benzen-sulfonic; H — turn de spălare; K — rezervor pentru hidrocarburi volatile nesulfonate; R — conductă de alimentare cu benzen.

2) *Fabricarea acidului β-naftalin-sulfonic*. S-a arătat în introducere influența condițiilor de lucru în cazul sulfonării naftalinei. În industrie se lucrează în felul următor: se adaugă treptat în naftalina topită și încălzită la 165°C acid sulfuric cu o concentrație de 98% (pentru o parte naftalină, 1,08 părți acid), astfel încît să nu se depășească temperatura indicată. După cîteva ore reacția este terminată.

Separarea acidului α-naftalin-sulfonic format simultan în proporție de 15%, de acidul β-naftalin-sulfonic, se face antrenînd amestecul de reacție

[1] Deși acidul benzen-sulfonic anhidru este cristalizat (p. t. 62°C), separarea lui ca atare este foarte dificilă, din cauza higroscopicității lui.

cu abur direct supraîncălzit la 160°C; în aceste condiții, se hidrolizează numai acidul α-naftalin-sulfonic, recuperîndu-se naftalina rezultată la hidroliză. Amestecul rămas este diluat cu apă (4 părți apă pentru 1 parte naftalină) și poate fi întrebuințat la prepararea β-naftalin-sulfonatului de sodiu prin una dintre metodele indicate (tratare cu NaCl, cu Na_2SO_3 sau cu Na_2CO_3).

După tratarea cu sare, precipitarea sulfonatului de sodiu se face în circa 10 ore prin agitare și prin răcire. Sulfonatul de sodiu precipitat este separat cu ajutorul unui filtru-presă, obținîndu-se „turte" de filtrare care conțin circa 70% apă. Prin presare ulterioară la prese hidraulice se poate scădea conținutul în apă al precipitatului la circa 30%, ceea ce permite întrebuințarea lui la fabricarea β-naftolului prin topirea alcalină.

Acizii sulfonici ai benzenului și ai naftalinei sînt utilizați la fabricarea fenolilor, a polifenolilor și a naftolilor respectivi, prin topire alcalină: $RSO_3Na + 2NaOH \rightarrow RONa + Na_2SO_3 + H_2O$ (R fiind un radical aromatic).

De asemenea, un mare număr de amino-fenoli și de amino-naftoli se prepară prin intermediul acizilor sulfonici. În aceste două cazuri instalațiile de sulfonare sînt aproape întotdeauna însoțite de instalații de fabricat fenoli prin topire alcalină.

Prin topirea alcalină a benzen-sulfonatului se obține fenolat:



$$C_6H_5SO_3Na + 2\ NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Pe scară industrială se procedează în modul următor: se topește, prin încălzire la circa 300°C, într-un cazan de fontă, hidroxid de sodiu conținînd circa 2% apă[1]. Se introduce apoi treptat soluție 50% de benzen-sulfonat de sodiu. După cîteva ore se ridică temperatura la 320—330°C, cînd are loc o reacție violentă, care se termină repede. Este necesar să se lucreze în absența aerului, pentru a evita formarea produșilor de oxidare. Se utilizează practic, circa 3 moli de hidroxid pentru 1 mol sulfonat de sodiu.

Amestecul de reacție este diluat cu apă și răcit; sulfitul de sodiu cristalizează și este separat prin centrifugare.

Din soluția de fenolat rămasă se pune în libertate fenolul, prin acidulare cu bioxidul de sulf rezultat de la neutralizarea sulfonaților cu sulfit de sodiu:



$$2C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow C_6H_5OH + Na_2SO_3.$$

Fenolul brut se poate separa la concentrații și la temperaturi convenabile, prin decantare din stratul superior format; acesta este apoi rectificat (p.f. 181,4°C, p.t. 42°C).

---

[1] Hidroxidul de sodiu anhidru se topește la 318°C.

CAPITOLUL IX

AGENŢI ACTIVI DE SUPRAFAŢĂ[1]

a. Consideraţii generale

Sub denumirea de agenţi activi de suprafaţă se cuprind un mare număr de combinaţii cu structuri diferite care se pot acumula (prin „adsorbţie") la suprafeţele de separaţie dintre faze, modificînd interacţiunile între acestea.

Combinaţiile de tipul acesta mai sînt denumite frecvent şi agenţi tensioactivi, agenţi superficial activi sau agenţi capilar activi.

De multe ori se utilizează, în mod arbitrar, pentru denumirea întregii clase de compuşi din această categorie, denumirea unuia din grupurile de combinaţii cu o anumită întrebuinţare, de exemplu: detergenţi, emulgatori, dezemulsionanţi, agenţi auxiliari textili etc.

Studiul combinaţiilor cu activitate de suprafaţă cuprinde un mare număr de probleme privind proprietăţile fizico-chimice ale diferitelor sisteme de fază, cît şi o serie numeroasă de probleme tehnologice privind fabricarea şi condiţiile de întrebuinţare a lor.

În cadrul acestui curs nu intră însă tratarea tuturor acestor probleme, ci numai enumerarea celor mai importante şi discutarea celor mai strîns legate de industria petrochimică.

1) *Proprietăţi caracteristice agenţilor activi de suprafaţă.* Pentru a preciza proprietăţile caracteristice agenţilor activi de suprafaţă este necesar să se reamintească principalele proprietăţi caracteristice sistemelor eterogene bifazice: gaz-solid, lichid-solid, solid-solid, gaz-lichid şi lichid-lichid.

Dintre acestea, interfeţele gaz-solid şi solid-solid se întîlnesc mai rar printre sistemele la care se pun probleme de utilizare a agenţilor tensioactivi.

Suprafeţele de separare între aceste sisteme de faze sînt constituite, în general, de straturi de adsorbţie mono- sau bimoleculare.

---

[1] A. Schwartz, J. Perry, *Chimia şi tehnologia agenţilor tensioactivi*, Dunod, Paris (1955); St. Atanasiu, E. Jelescu, *Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă*, Editura tehnică, Bucureşti (1959); Adam, *Fizica şi chimia suprafeţelor*, Oxford Press, Londra (1942); Revista „Standardizarea", nr. 8 (special), Oficiul de Stat pentru standarde, Bucureşti (1957); A. Doladuhin, L. Potolowski, în *Bazele tehnologiei şi sintezei petrochimice*, Goshimizdat, Moscova (1959).

Datorită dezechilibrului cîmpului de forțe acționînd asupra moleculelor din aceste straturi apare o energie de interfață W, proporțională cu suprafața S.

Lucrul mecanic necesar formării unității de suprafață la interfață este denumit tensiune superficială γ și se măsoară în erg/cm^2 sau dyn/cm. Tensiunea superficială γ este deci o mărime vectorială și poate fi reprezentată printr-o forță care se exercită tangențial la suprafața de separare dintre faze, fiind dată de relația $\gamma = \frac{W}{S}$, în care W este lucrul mecanic și S suprafața.

Modificările interacțiunilor la suprafețele de separare între faze au drept consecință și alte modificări ale proprietăților fizico-chimice ale sistemelor eterogene ca, de exemplu, modificarea energiei de adeziune între faze, modificarea formei și mărimii volumului ocupat de o anumită fază, modificarea sensului și mărimii forțelor de atracție electrostatice între componenții conținînd ioni sau molecule polare etc.

Aceste modificări stau la baza unui mare număr de fenomene cu aplicații industriale importante : umectare, detergență (spălare), emulsionare-dezemulsionare, spumare, lubrifiere.

Combinațiile tensioactive ionice (anionice sau cationice) solubile, denumite în general electroliți coloizi, prezintă în soluții concentrate, abateri apreciabile de la comportarea ideală a electroliților simpli și de la legea lui Raoult. Valorile conductivității, ale presiunii osmotice, ale presiunii de vapori, ale temperaturii de congelare sînt remarcabil mai mici decît acelea calculate. Studiul variației viscozității acestor soluții coloidale cu concentrația combinației tensioactive pune o serie de probleme dificile de reprezentare a acesteia printr-o expresie matematică mai mult sau mai puțin generală. Așa cum se știe din capitolele clasice ale cursurilor de chimie fizică, aceste fenomene se datoresc formării asociațiilor de molecule sau de ioni de dimensiunile dispersiilor coloide (10^{-5} — 10^{-7} cm), denumite miceli.

Efectele propriu-zise de suprafață se datoresc, probabil, numai moleculelor sau ionilor neasociați dar echilibrul existent între aceștia și micelele din interiorul soluției influențează, indirect, fenomenele de la interfață.

Efectele de suprafață apar la concentrații mai mici decît concentrațiile la care apar efectele de masă.

Proprietățile de masă ale soluțiilor combinațiilor tensioactive intervin, de asemenea, în numeroase procese cu aplicații industriale, de exemplu în procesele de spălare (detergență) sau de solubilizare, simultan cu efectele de suprafață.

În industria petrochimică se întîlnesc mai des probleme de contactare sau de separare a următoarelor sisteme eterogene : gaz-lichid (formare sau distrugere de spume), lichid-lichid (formare sau distrugere de emulsii) și solid-lichid (formare sau distrugere de suspensii).

Sistemele eterogene gaz-solid, frecvent întîlnite în procedeele moderne de transfer caloric sau de cataliză în strat fluidizat, pun puține probleme de întrebuințare a combinațiilor tensio-active.

Una din datele cele mai utilizate pentru caracterizarea — parțială — a modificărilor datorite prezenței combinațiilor cu activitate de suprafață în sisteme eterogene este tensiunea de interfață, ale cărei dimensiuni au fost reamintite mai înainte.

Datorită dezechilibrului cîmpului de forțe acționînd asupra moleculelor din aceste straturi apare o energie de interfață W, proporțională cu suprafața S.

Lucrul mecanic necesar formării unității de suprafață la interfață este denumit tensiune superficială γ și se măsoară în erg/cm^2 sau dyn/cm. Tensiunea superficială γ este deci o mărime vectorială și poate fi reprezentată printr-o forță care se exercită tangențial la suprafața de separare dintre faze, fiind dată de relația $\gamma = \frac{W}{S}$, în care W este lucrul mecanic și S suprafața.

Modificările interacțiunilor la suprafețele de separare între faze au drept consecință și alte modificări ale proprietăților fizico-chimice ale sistemelor eterogene ca, de exemplu, modificarea energiei de adeziune între faze, modificarea formei și mărimii volumului ocupat de o anumită fază, modificarea sensului și mărimii forțelor de atracție electrostatice între componenții conținînd ioni sau molecule polare etc.

Aceste modificări stau la baza unui mare număr de fenomene cu aplicații industriale importante : umectare, detergență (spălare), emulsionare-dezemulsionare, spumare, lubrifiere.

Combinațiile tensioactive ionice (anionice sau cationice) solubile, denumite în general electroliți coloizi, prezintă în soluții concentrate, abateri apreciabile de la comportarea ideală a electroliților simpli și de la legea lui Raoult. Valorile conductivității, ale presiunii osmotice, ale presiunii de vapori, ale temperaturii de congelare sînt remarcabil mai mici decît acelea calculate. Studiul variației viscozității acestor soluții coloidale cu concentrația combinației tensioactive pune o serie de probleme dificile de reprezentare a acesteia printr-o expresie matematică mai mult sau mai puțin generală. Așa cum se știe din capitolele clasice ale cursurilor de chimie fizică, aceste fenomene se datoresc formării asociațiilor de molecule sau de ioni de dimensiunile dispersiilor coloide (10^{-5} — 10^{-7} cm), denumite miceli.

Efectele propriu-zise de suprafață se datoresc, probabil, numai moleculelor sau ionilor neasociați dar echilibrul existent între aceștia și micelele din interiorul soluției influențează, indirect, fenomenele de la interfață.

Efectele de suprafață apar la concentrații mai mici decît concentrațiile la care apar efectele de masă.

Proprietățile de masă ale soluțiilor combinațiilor tensioactive intervin, de asemenea, în numeroase procese cu aplicații industriale, de exemplu în procesele de spălare (detergență) sau de solubilizare, simultan cu efectele de suprafață.

În industria petrochimică se întîlnesc mai des probleme de contactare sau de separare a următoarelor sisteme eterogene : gaz-lichid (formare sau distrugere de spume), lichid-lichid (formare sau distrugere de emulsii) și solid-lichid (formare sau distrugere de suspensii).

Sistemele eterogene gaz-solid, frecvent întîlnite în procedeele moderne de transfer caloric sau de cataliză în strat fluidizat, pun puține probleme de întrebuințare a combinațiilor tensio-active.

Una din datele cele mai utilizate pentru caracterizarea — parțială — a modificărilor datorite prezenței combinațiilor cu activitate de suprafață în sisteme eterogene este tensiunea de interfață, ale cărei dimensiuni au fost reamintite mai înainte.

Pentru interfețele gaz-lichid și gaz-solid această energie este denumită, printr-o convenție arbitrară dar uzuală, tensiune superficială γ, iar în cazul celorlalte sisteme eterogene (lichid-lichid, lichid-solid), tensiune interfacială.

Pentru combinațiile cu activitate de suprafață utilizate ca agenți de spumare scăderea tensiunii superficiale a apei față de aer într-o anumită zonă de concentrații comparabile poate constitui un criteriu aproximativ de evaluare a eficacității la întrebuințare. Nu se cunosc însă relații cantitative între efectul de scădere a tensiunii superficiale apă-aer și efectele așa-zise „secundare" care pot influența uneori în mai mare măsură stabilitatea spumelor sau eficacitatea întrebuințării acestor soluții la spălare, la flotația minereurilor și, în general, la prepararea sistemelor disperse coloide lichid-lichid sau lichid-solid.

Volumul, densitatea și caracteristicile de curgere ale sistemelor eterogene gaz-lichid de tipul spumelor se pot exprima în valori absolute, pe cînd stabilitatea lor se exprimă în valori relative.

S-au stabilit astfel relații între natura fazelor gazoase și lichide din aceste sisteme și caracteristicile enumerate mai sus ale spumelor, cît și relații între acestea și pH-ul fazei lichide.

Pentru combinațiile cu activitate de suprafață utilizate ca agenți de înmuiere și spălare — în special în industria textilă — se poate utiliza drept criteriu de evaluare aproximativă a eficacității la întrebuințare valoarea unghiului de „racordare". Acesta se definește ca mai jos :

Se consideră un sistem trifazic : gaz (G) — lichid (L) — solid (S) — unul din sistemele cele mai des întîlnite în operațiile de spălare — de exemplu o picătură de lichid pe o suprafață solidă în atmosferă, prezentată în figura 114.

Dacă picătura de lichideste suficient de mică, forțele gravitației devin neglijabile în raport cu forțele de interacțiune la interfețe.

În figura de mai sus, curba $C — L — C'$ reprezintă limita de separație a fazei lichide de faza gazoasă, linia $C — C'$, limita de separație a fazei lichide de cea solidă, iar punctele C și C' sînt puncte de intersecție comune celor trei faze.

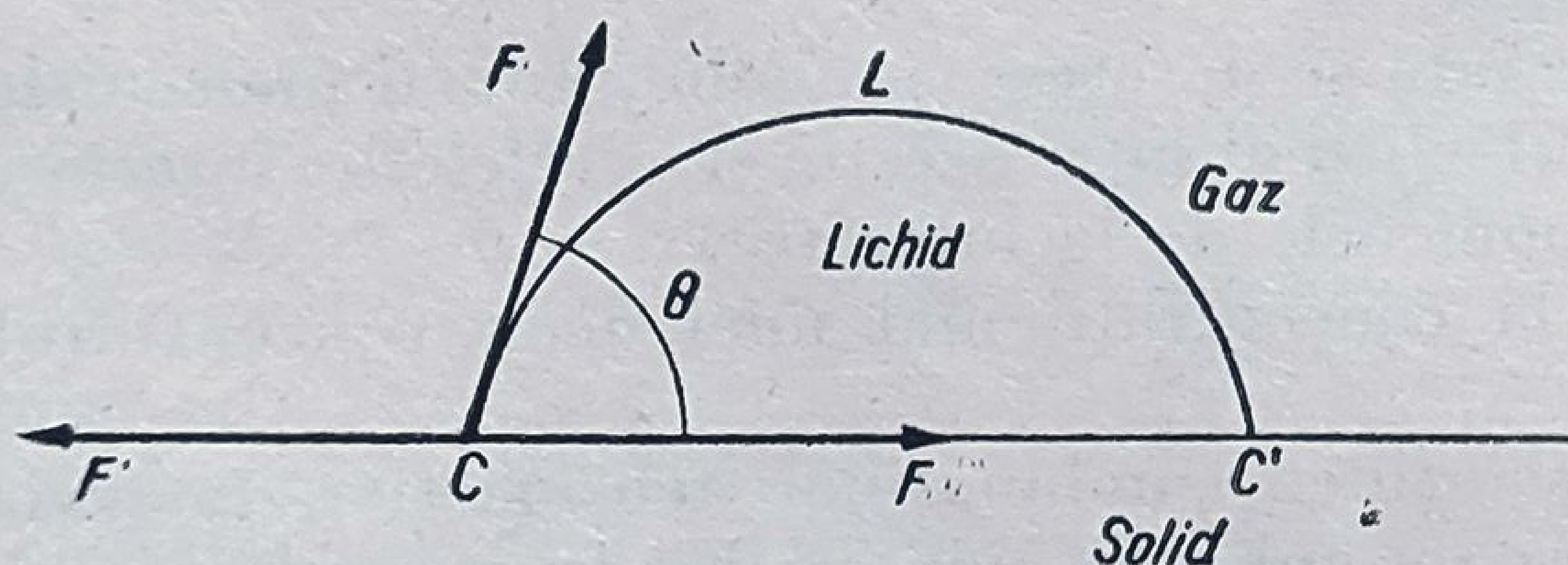


Fig. 114. Tensiuni de interfață într-un sistem trifazic gaz-lichid-solid.

Forțele interfaciale care apar în acest sistem sînt reprezentate prin vectorii : F_{LG}, F_{LS}, F_{SG}. Se denumește unghi de racordare unghiul θ format de vectorul care reprezintă forța interfacială lichid-gaz (F_{LG}), tangent la interfața lichid-gaz cu vectorul care reprezintă forța interfacială lichid-solid (F_{LS}) tangent la interfața lichid-solid în punctul de intersecție C comun celor trei interfețe.

Lucrul mecanic de adeziune la interfața solid-lichid (W_{LS}) va fi dat de relația :

$$W_{LS} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{LS}$$

în care :

γ_{SG} este tensiunea interfacială solid-gaz;
γ_{LG} — tensiunea interfacială lichid-gaz;
γ_{LS} — tensiunea interfacială lichid-solid.

γ_{SG} este dată la echilibru de relația :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LS} + \gamma_{LG} \cdot \cos\theta;$$

înlocuind această valoare a lui γ_{SG} în prima relație, se obține :

$$W_{LS} = \gamma_{LG}(1 + \cos\theta).$$

Atunci cînd unghiul de racordare θ are valoarea zero, lucrul mecanic de adeziune la interfața lichid-solid devine egal cu γ_{LG}, care reprezintă valoarea lucrului mecanic de coeziune — între moleculele de aceeași specie ale lichidului. Acesta este cazul limită al udării („etalării“) complete.

Cînd lucrul de adeziune are valori mai mari decît jumătatea lucrului de coeziune, unghiul θ este cuprins între zero și 90°; lichidul are în acest caz proprietăți de udare a suprafeței solide.

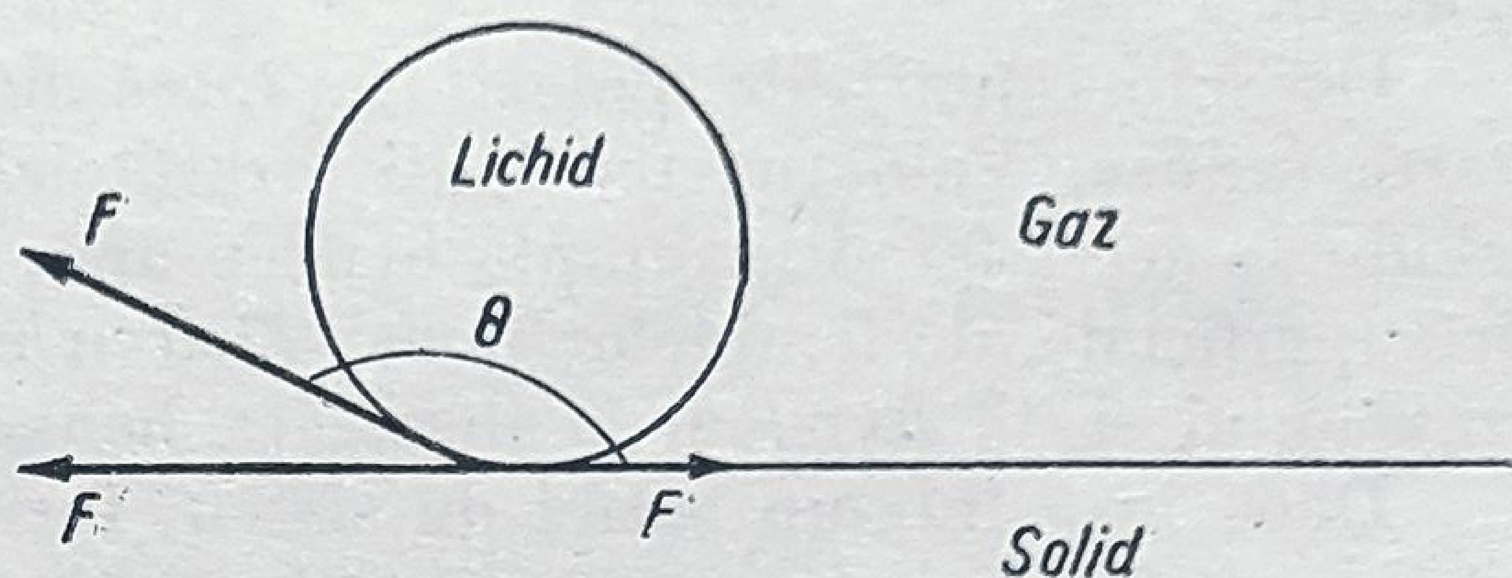


Fig. 115. Tensiuni de interfață într-un sistem trifazic gaz-lichid-solid.

Dacă unghiul de racordare θ are valori mai mari de 90° (de exemplu în fig. 115), se consideră că lichidul nu are, practic, proprietăți de udare.

Scăderea energiei libere a sistemului format prin etalarea unui lichid la suprafața unui solid se notează cu $-\Delta Z$ și este denumită „coeficient de etalare“, definit prin relația :

$$-\Delta Z = \gamma_L(\cos\theta - 1).$$

Udarea este practic completă atunci cînd $\gamma_{LG} < \gamma_{LS}$. În consecință, lichidele cu tensiune superficială mică au bune proprietăți de udare.

Unghiul de racordare a apei față de parafină este de 105°, în concordanță cu faptul bine cunoscut din practică că apa nu udă parafina.

Fenomenele de sorbție (adsorbție la interfețe de toate tipurile și absorbție în interiorul fazelor) au o foarte mare importanță în numeroase procese fizice sau chimice aplicate industrial (procese de separare, procese chimice realizate prin contactare în suspensie, în emulsie sau în sistem gaz-solid).

Fenomenele de adsorbție (la interfețe lichid-gaz, lichid-lichid sau solid-solid) au o influență determinantă asupra comportării sistemelor cu suprafață specifică (raportul suprafață-volum) mare.

Între fenomenele de adsorbție la suprafețele de separare ale soluțiilor cu n componente și tensiunea superficială, Gibbs a stabilit, pe cale termodinamică, următoarea relație valabilă la temperatură și presiune constante :

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{da},$$

în care Γ este concentrația superficială (excesul de substanță dizolvată acumulat pe unitatea de suprafață de separare);

a — activitatea substanței dizolvate;
$d\gamma$ — variația tensiunii superficiale;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

În cazul soluțiilor diluate se pot utiliza concentrațiile în locul activităților.

Atunci cînd creșterea concentrației substanței dizolvate determină o scădere a tensiunii superficiale, are loc o acumulare a substanței dizolvate la suprafață („adsorbție pozitivă").

Dimpotrivă cînd creșterea concentrației substanței dizolvate determină o creștere a tensiunii superficiale, substanța dizolvată este eliminată de la suprafață („adsorbție negativă").

Tensiunea superficială a lichidelor puternic polare (de exemplu a apei) este micșorată prin dizolvarea unor substanțe mai puțin polare, cu tensiune superficială mai mică (de exemplu alcoolul micșorează tensiunea superficială a apei).

Deosebiri mari de polaritate între două lichide determină miscibilități foarte reduse. Valoarea tensiunii interfaciale la suprafața de separare a două lichide de acest fel, de exemplu benzen-apă, este cuprinsă între valorile tensiunilor superficiale ale lichidelor pure (73 dyn/cm în cazul apei, 29 dyn/cm în cazul benzenului și 33 dyn/cm la interfața benzen-apă).

Dacă însă într-un astfel de sistem format din două lichide nemiscibile se introduce un al doilea component cu polaritate intermediară (de exemplu un acid gras), tensiunea interfacială în sistem poate căpăta valori mai mici decît ale componenților.

S-a arătat că acest fenomen se datorește adsorbției pozitive a celui de-al treilea component în ambii solvenți.

Scăderea tensiunii interfaciale se explică prin faptul că forțele de coeziune dintre moleculele substanței tensioactive au valori mai mici decît forțele de coeziune dintre moleculele solventului.

În scopul reprezentării variației tensiunii superficiale a soluțiilor cu activitatea (sau cu concentrația) substanței dizolvate s-au propus însă o serie de ecuații empirice.

Una dintre cele mai cunoscute relații din această categorie este relația lui Șiskovski de mai jos:

$$\Delta\gamma_0 = \gamma_0 - \gamma = A \ln\ (1 + Bc),$$

în care γ_0 este tensiunea superficială a apei pure la temperatura dată; γ — tensiunea superficială a soluției care conține o concentrație c de substanță tensioactivă; A și B sînt constante caracteristice unei anumite clase de combinații.

Relația lui Șiskovski stabilită pentru seria omologă a acizilor grași se poate aplica uneori și în cazul altor clase de combinații tensioactive.

În cazul acizilor grași, se mai cunoaște o relație empirică între scăderea tensiunii superficiale și numărul de atomi de carbon ai acidului din aceeași serie omologă cunoscută sub numele de regula lui Traube și enunțată astfel: „în domeniul concentrațiilor mici, raportul dintre concentrațiile care determină aceeași scădere de tensiune superficială este aproximativ același pentru doi termeni omologi succesivi și egal cu 3,4".

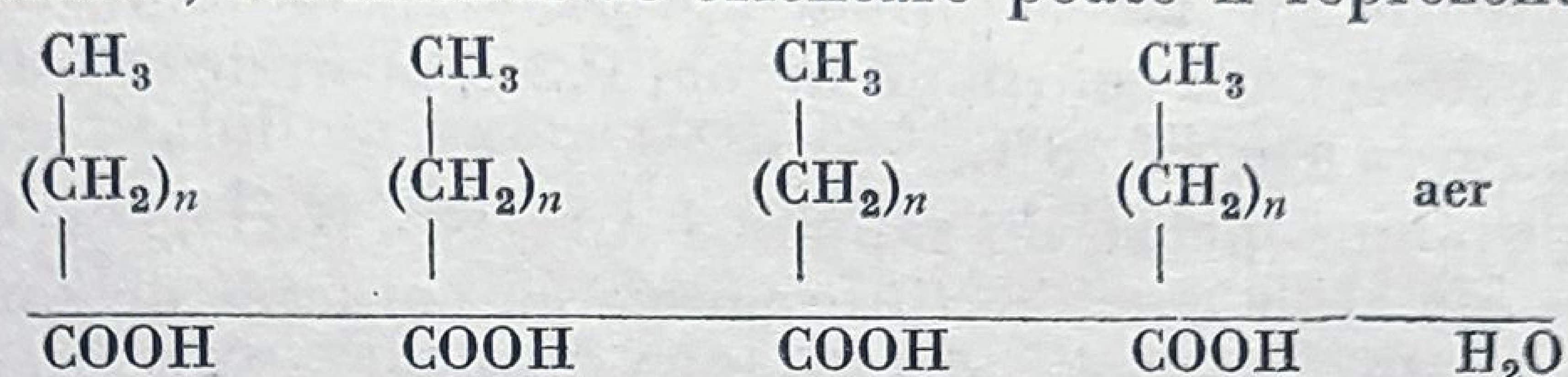
Pe baza ecuațiilor de stare ale straturilor superficiale, ecuații analoge cu ecuațiile de stare ale gazelor și pe baza abaterilor corespunzătoare corecțiilor de presiune constatate în comportarea filmelor superficiale formate din acizi grași superiori s-au propus unele reprezentări la scară moleculară ale structurii straturilor superficiale (Langmuir).

Se admite astfel că substanțele tensioactive avînd în aceeași moleculă elemente de structură nepolare (sau foarte slab polare, ca, de exemplu, catenele alchilice) și elemente de structură puternic polare (grupe funcționale ionizate sau nu) se adsorb la interfețe în straturi monomoleculare orientate.

În cazul soluțiilor apoase de acizi grași $CH_3 - (CH_2)_n - COOH$ (cu greutăți moleculare medii) între grupele carboxilice polare și moleculele apei, de asemenea polare, au loc puternice interacțiuni care determină hidratarea acestor grupe către interiorul fazei apoase.

Restul catenei de atomi de carbon nepolară se orientează spre partea exterioară a suprafeței de separare.

La o concentrație superficială suficient de mare pentru a se forma un strat de adsorbție saturat, fenomenul de orientare poate fi reprezentat ca mai jos:

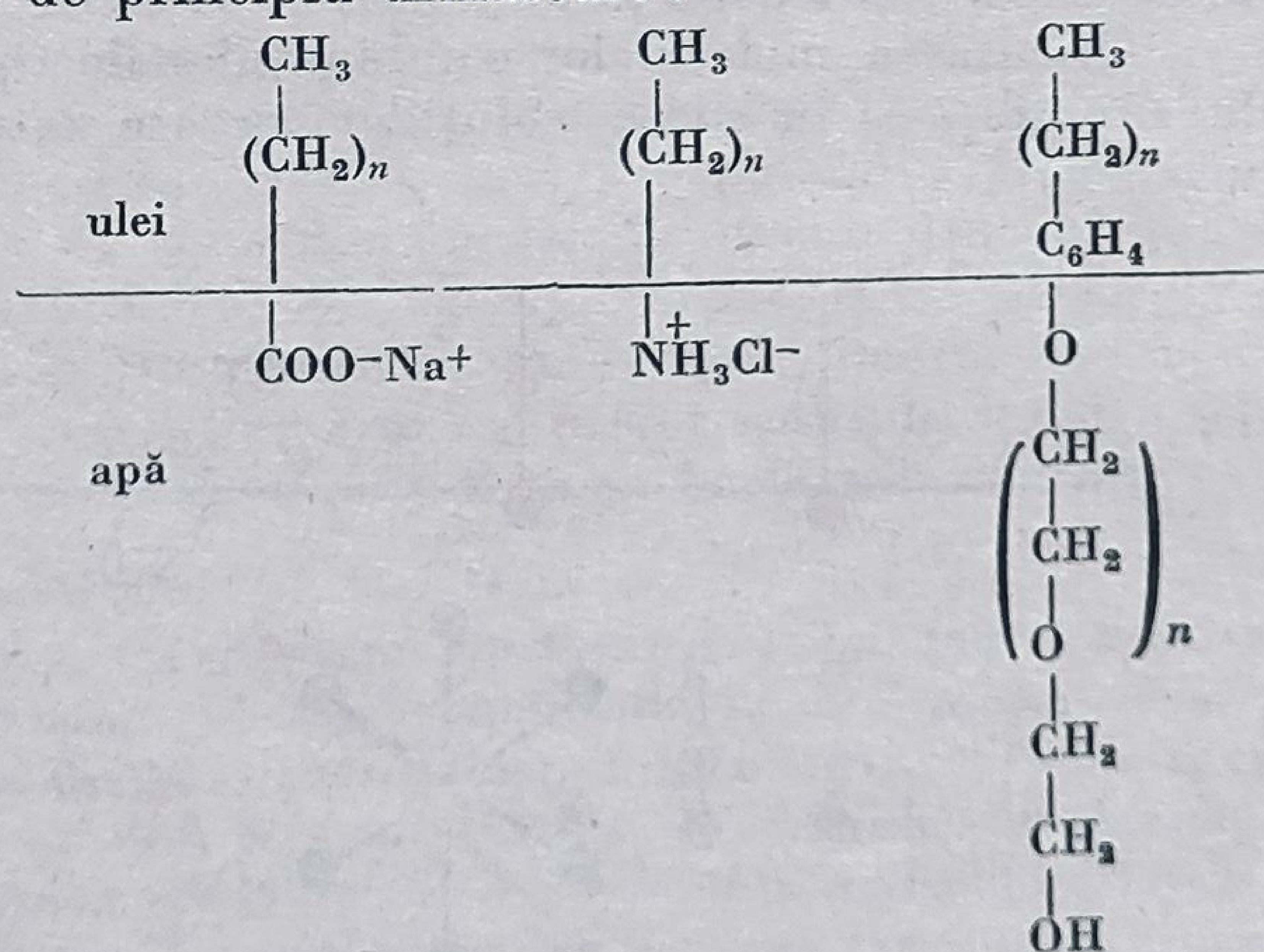


Suprafața limită minimă din stratul superficial, corespunzătoare unei molecule în seria acizilor grași calculată pe baza ecuațiilor care dau izotermele de adsorbție, este de aceeași ordine de mărime cu suprafețele — determinate experimental — care corespund secțiunii unei catene parafinice în acizii grași cristalizați (20 Å).

Fenomene de adsorbție orientată analoge se întîlnesc și la alte clase de combinații care conțin în aceeași moleculă elemente de structură cu polarități foarte diferite (de exemplu esteri, alcooli).

Elementele de structură polare capabile să dea fenomene de hidratare, solubilizare și orientare în solvenți polari au fost denumite hidrofile și pot fi acide sau bazice : $-$ COOH, $-$ $\bar{O}SO_3H$, $-$ SO_3H, $-$ OH, $-$ NH_2, $-$ $\bar{N}HR$, $-$ $\bar{N}(R)_2$, $-$ $\overset{+}{N}(R)_3$, R $-$ O $-$ R, R $-$ CO NHR etc.

În cazul unui sistem ulei-apă, orientarea moleculelor unora din combinațiile cu elemente de structură hidrofile și hidrofobe enumerate mai sus este reprezentată în schema de principiu următoare :



Elementele de structură nepolare sau foarte slab polare solubile în solvenți nepolari organici sînt hidrofobe și sînt în general catene alchilice liniare sau ramificate, cicluri aromatice mono- sau polinucleare, radicali alchil-aromatici.

În cazul combinațiilor anorganice, care formează soluții apoase de electroliți, fenomenele de hidratare ale ionilor astfel formați duc în unele cazuri la creșteri relativ mici ale tensiunii interfaciale a soluției, datorită unei adsorbții superficiale negative. Astfel, tensiunea superficială a unei soluții apoase de 10% concentrație hidroxid de sodiu este de circa 77 dyn/cm față de 73 dyn/cm — tensiunea superficială a apei pure.

Variațiile pozitive ale tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase cu concentrația electroliților de acest tip sînt însă mult mai mici decît variațiile, negative, ale tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase ale combinațiilor tensioactive.

Astfel, o soluție apoasă conținînd numai 0,2% oleat de sodiu are o tensiune superficială de 25 dyn/cm la 25°C.

În cazul soluțiilor apoase de săpunuri $CH_3 — (CH_2)_n — COO^-Me^+$ sau de soluții apoase ale altor combinații organice cu caracter de sare (de exemplu sărurile alcaline ale acizilor alchilsulfonici alchil — SO_3^- Me^+, arilsulfonici $Ar—SO_3^-Me^+$, esteri acizi ai acidului sulfuric $ROSO_3^-$ Me^+, săruri cuaternare de amoniu $R — NH_3^+$ $anion^-$) are loc în soluții apoase o disociere importantă.

Grupele funcționale care poartă sarcini ionice sînt mult mai puternic hidratate și forțele de interacțiune electrostatice care apar între ionii cu sarcini opuse măresc mult caracterul lor hidrofil.

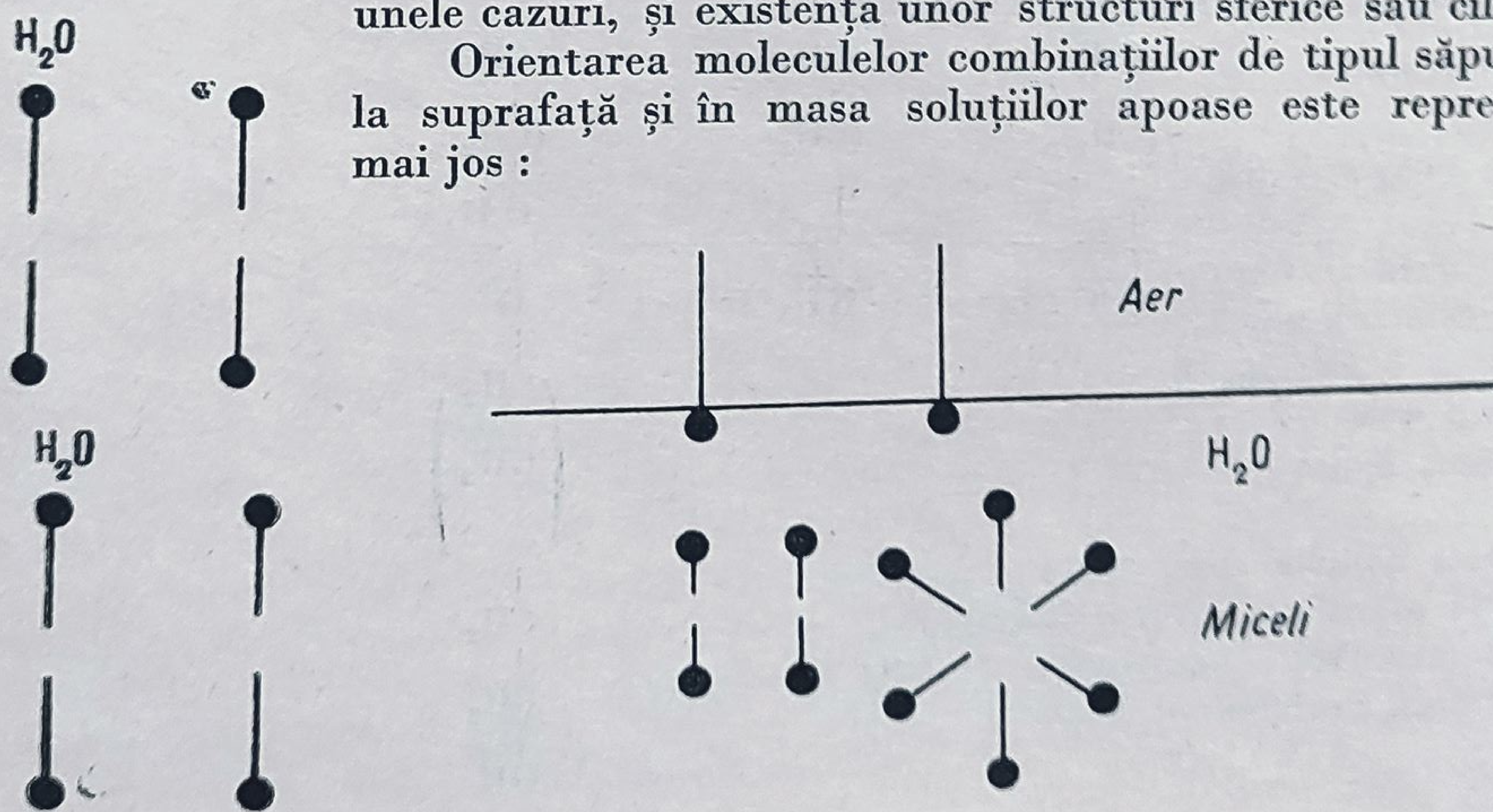
În soluții de săpunuri de o anumită concentrație se formează asociații moleculare ale anionilor ($CH_3 — (CH_2)_n$ COO^-) rezultați la disocierea sării alcaline a acidului gras.

Aceste asociații moleculare, denumite „micele", constituie particule dispersate care pot atinge dimensiunile dispersiilor coloide.

Structura acestor asociații micelare a fost stabilită în soluții concentrate cu ajutorul spectrelor de raze X și este reprezentată mai jos în cazul unei soluții apoase conținînd 15% laurat de potasiu.

În afară însă de această structură lamelară a micelilor, se admite, în unele cazuri, și existența unor structuri sferice sau cilindrice.

Orientarea moleculelor combinațiilor de tipul săpunurilor la suprafață și în masa soluțiilor apoase este reprezentată mai jos :



Caracteristicile fizice ale acestor sisteme micelare au mare importanță asupra eficacității lor la diverse întrebuințări ca detergenți și emulgatori, cum și la desfășurarea proceselor de polimerizare în emulsie.

În scopul caracterizării proprietăților soluțiilor apoase de combinații tensioactive se utilizează numeroase criterii. Printre acestea se pot enumera : determinarea temperaturii de dizolvare — cu formare de soluții — izotrope la diferite concentrații („punctul lui Krafts"), scăderea tensiunii superficiale pentru anumite concentrații, valoarea coeficientului de etalare, variația acestor proprietăți în timp etc.

De cele mai multe ori, se evaluează însă proprietățile la întrebuințare ale acestor substanțe prin probe practice efectuate în condiții de referință standardizate (putere de spălare, de emulsionare, de înmuiere, de spumare, stabilitatea emulsiilor, a spumelor etc.).

2) *Relații între constituția chimică, activitatea de suprafață și comportarea la întrebuințare.* Stabilirea unor relații cantitative între structura combinațiilor organice și proprietățile fizice, pe baze teoretice sau experimentale, nu este totdeauna posibilă, deși în multe cazuri (refracție moleculară, spectre moleculare etc.) s-au obținut rezultate concrete.

În cazul combinațiilor cu activitate de suprafață, stabilirea unor astfel de relații este și mai dificilă datorită marelui număr de factori diferiți ce trebuie luați în considerație la evaluarea cantitativă a comportării acestor combinații la întrebuințare.

Datorită importanței economice mereu crescînde a acestor produse, în ultimii ani se face pe plan mondial un efort susținut de cercetare în acest domeniu.

Cele mai multe date cunoscute pînă acum sînt stabilite, pe cale experimentală, pentru serii omologe care fac parte din diferitele clase de combinații enumerate în tabloul sinoptic de la pagina 373.

S-a arătat astfel (Langmuir, Traube) că energia de adsorbție la interfață W poate fi dată, în cazul unor serii omologe, de combinații tensioactive conținînd catene de atomi de carbon (de exemplu seria acizilor grași) de următoarea relație valabilă în soluții apoase diluate :

$$W = W_0 + 625\ n.$$

În această relație, W_0 este o constantă caracteristică seriei omologe și n este numărul de atomi de carbon.

Se cunosc, de asemenea, un număr relativ mare de lucrări în care se stabilesc experimental, pentru anumite clase de combinații, relații între scăderea tensiunilor superficiale ale soluțiilor apoase de diverse concentrații și diferite alte elemente de structură, ca, de exemplu : poziția în moleculă a grupei hidrofile (terminală sau în alte poziții ale unei catene liniare, orto, meta sau para într-un nucleu benzenic etc.), numărul legăturilor multiple, simetria generală a moleculei, natura grupei hidrofile (hidroxil, ester carboxilic, sulfuric sau grupe sulfonice), natura cationului (Na^+, K^+, $\overset{+}{N}H_4$).

În general însă, scăderea tensiunilor superficiale și a tensiunilor interfaciale, determinată la concentrații comparabile pentru majoritatea produșilor tensioactivi fabricați pe scară industrială, se încadrează într-un interval de valori relativ restrîns, așa cum se poate vedea în graficele din figurile 116 și 117.

Se mai cunosc unele lucrări experimentale privind relațiile dintre constituția chimică și efectele de solubilizare în sisteme ternare de componenți lichizi sau

lichizi și solizi și, de asemenea, unele lucrări privind difuziunea combinațiilor tensioactive prin membrane.

Mult mai importante din punct de vedere practic sînt însă studiile privind relațiile dintre constituția chimică și eficacitatea lor la întrebuințare ca agenți de spălare (detergenți), agenți de înmuiere, emulgatori etc.

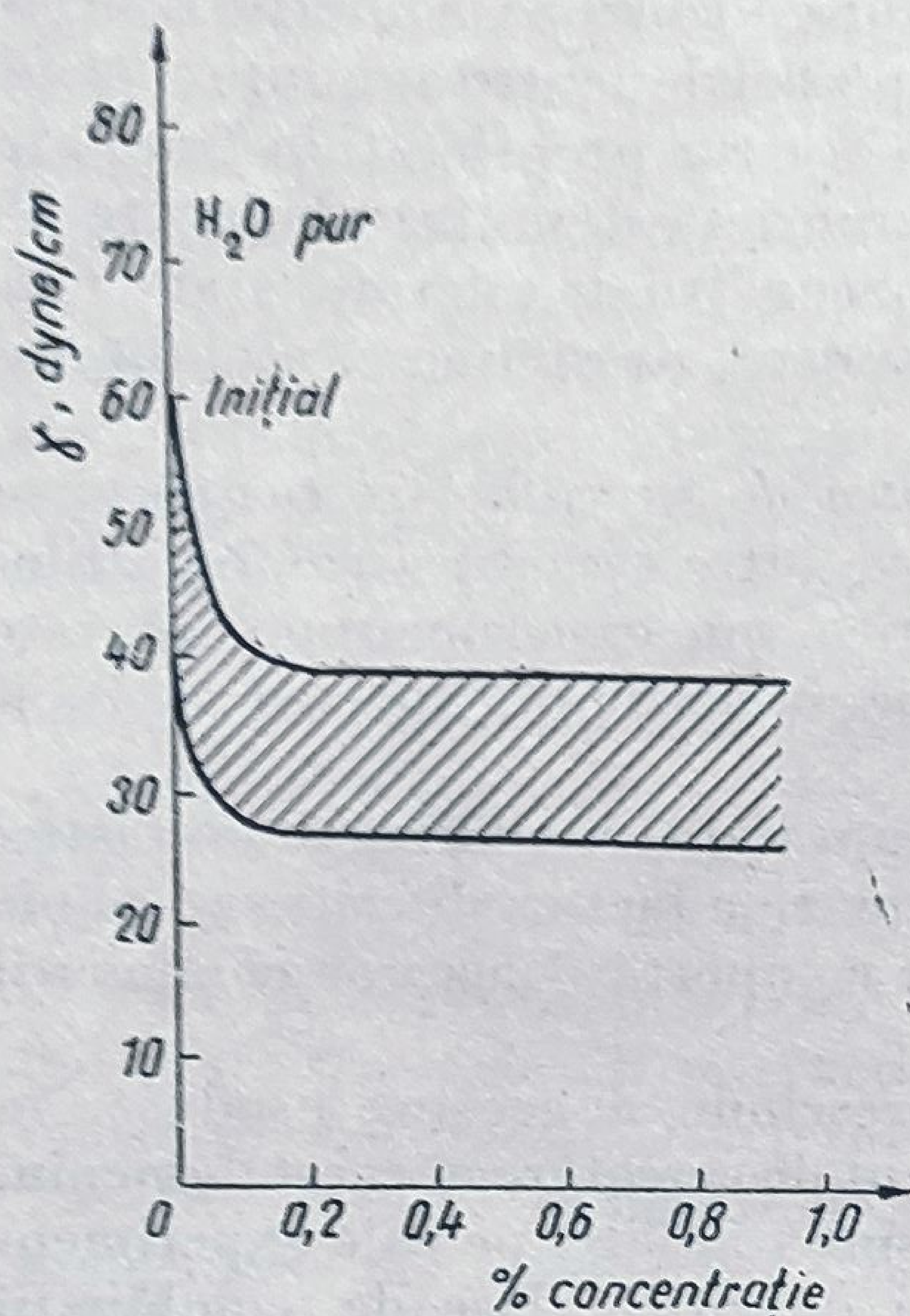


Fig. 116. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru majoritatea produșilor tensioactivi industriali.

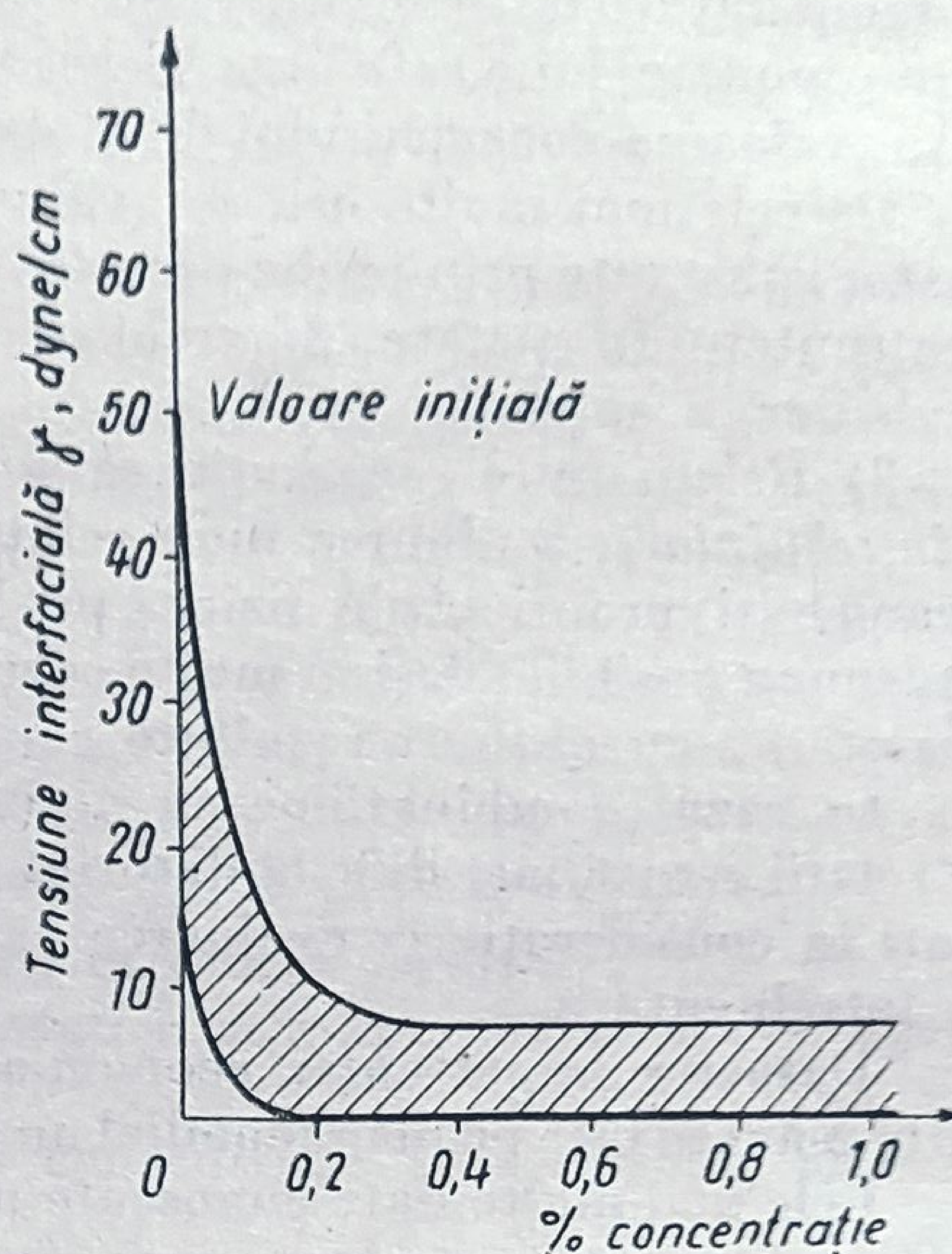


Fig. 117. Variația tensiunii interfaciale apă-ului cu concentrația agenților tensioactivi pentru majoritatea produșilor comerciali.

Principalul avantaj al detergenților anionici conținînd grupe hidrofile sulfonice (esteri acizi ai acidului sulfuric sau acizi alchil- și alchil-aril-sulfonici) este solubilitatea mai mare a sărurilor lor de calciu și de magneziu față de solubilitatea sărurilor acizilor carboxilici cu aceleași metale. Faptul acesta permite întrebuințarea sărurilor alcaline ale acizilor sulfonici și în ape dure, întrucît sărurile care s-ar forma prin schimb de ioni nu dăunează procesului de spălare.

Stabilitatea acestor tipuri de combinații în mediu acid este de asemenea mai mare decît a săpunurilor carboxilice, care sînt săruri ale unor acizi slabi cu baze tari.

Într-adevăr, acizii carboxilici au constante de aciditate de ordinul 10^{-5}, pe cînd acizii sulfonici au constante de aciditate de ordinul de mărime al acelora ale unor acizi minerali, în unele cazuri 10^{-2}.

La întrebuințarea săpunurilor acizilor carboxilici în medii acide se pun în libertate acizi grași care pătează fibrele ce trebuie spălate.

Prin hidroliză, săpunurile carboxilice pun în libertate hidroxid de sodiu care poate, de asemenea, deteriora fibrele animale, vegetale sau sintetice.

În schimb, săpunurile acizilor sulfonici, chiar în condiții în care formează totuși precipitate de săruri de calciu sau magneziu, nu sînt aderente și pot fi, de cele mai multe ori, îndepărtate mecanic.

lichizi și solizi și, de asemenea, unele lucrări privind difuziunea combinațiilor tensioactive prin membrane.

Mult mai importante din punct de vedere practic sînt însă studiile privind relațiile dintre constituția chimică și eficacitatea lor la întrebuințare ca agenți de spălare (detergenți), agenți de înmuiere, emulgatori etc.

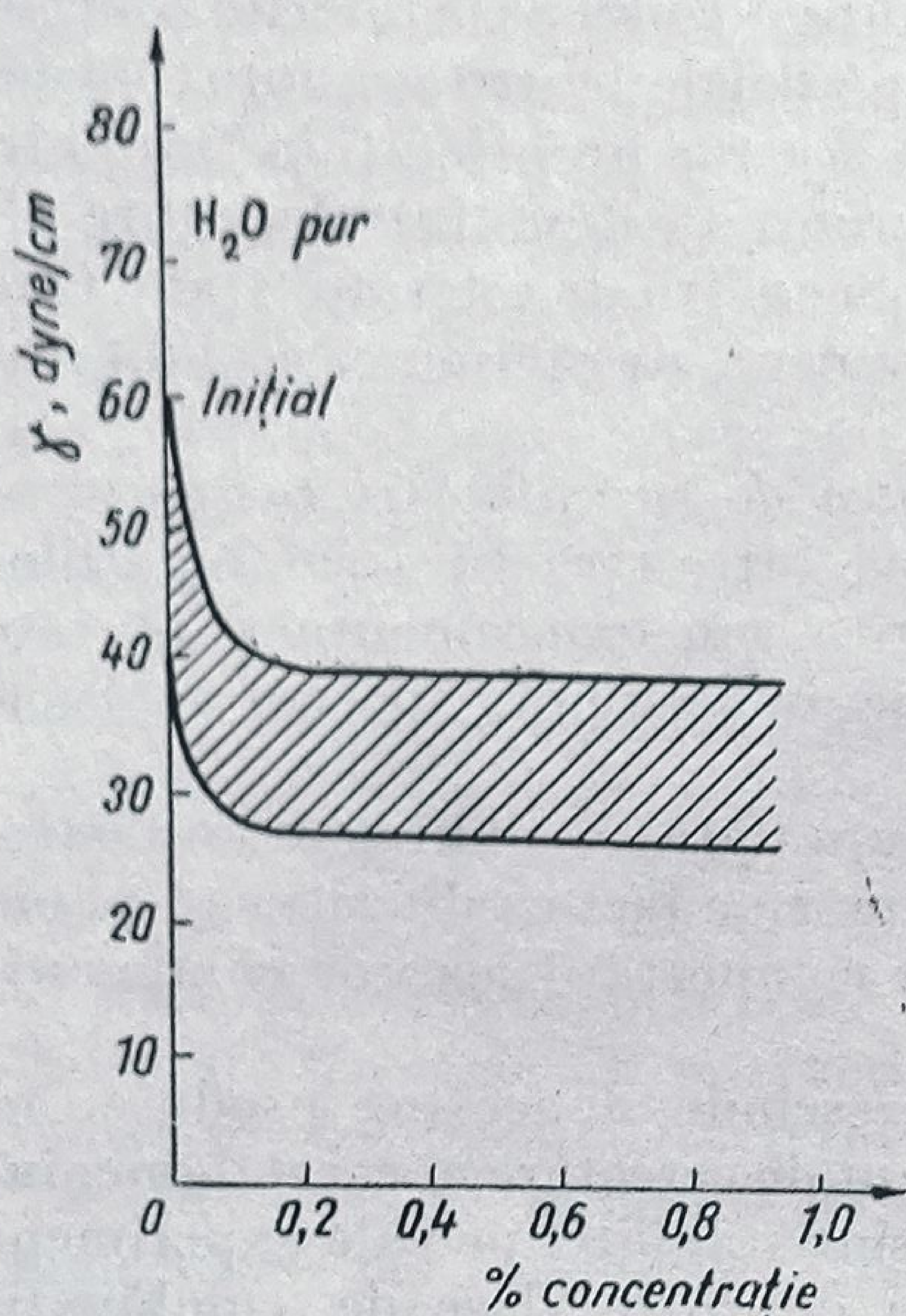


Fig. 116. Variația tensiunii superficiale cu concentrația pentru majoritatea produșilor tensioactivi industriali.

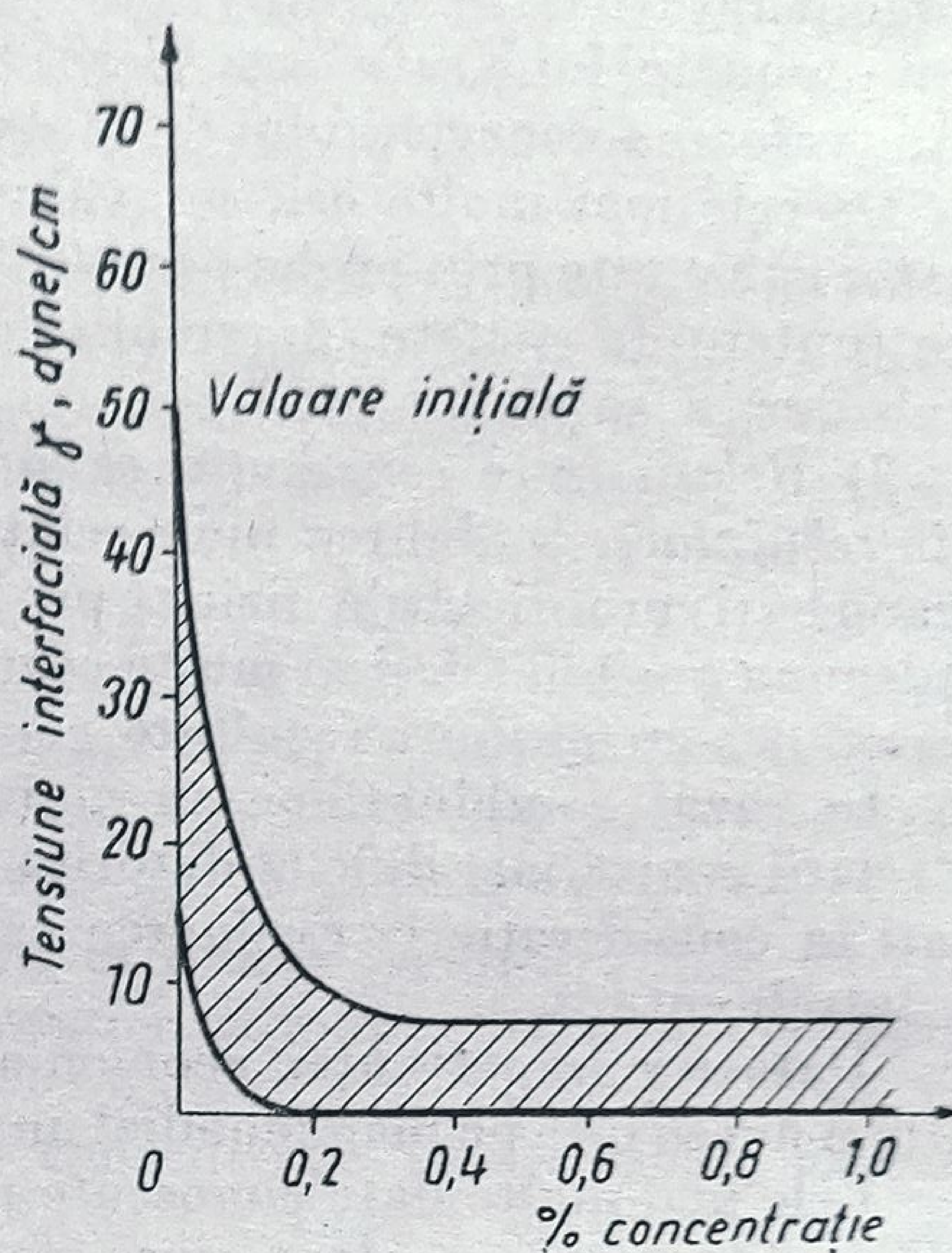


Fig. 117. Variația tensiunii interfaciale apă-ulei cu concentrația agenților tensioactivi pentru majoritatea produșilor comerciali.

Principalul avantaj al detergenților anionici conținînd grupe hidrofile sulfonice (esteri acizi ai acidului sulfuric sau acizi alchil- și alchil-aril-sulfonici) este solubilitatea mai mare a sărurilor lor de calciu și de magneziu față de solubilitatea sărurilor acizilor carboxilici cu aceleași metale. Faptul acesta permite întrebuințarea sărurilor alcaline ale acizilor sulfonici și în ape dure, întrucît sărurile care s-ar forma prin schimb de ioni nu dăunează procesului de spălare.

Stabilitatea acestor tipuri de combinații în mediu acid este de asemenea mai mare decît a săpunurilor carboxilice, care sînt săruri ale unor acizi slabi cu baze tari.

Într-adevăr, acizii carboxilici au constante de aciditate de ordinul 10^{-5}, pe cînd acizii sulfonici au constante de aciditate de ordinul de mărime al acelora ale unor acizi minerali, în unele cazuri 10^{-2}.

La întrebuințarea săpunurilor acizilor carboxilici în medii acide se pun în libertate acizi grași care pătează fibrele ce trebuie spălate.

Prin hidroliză, săpunurile carboxilice pun în libertate hidroxid de sodiu care poate, de asemenea, deteriora fibrele animale, vegetale sau sintetice.

În schimb, săpunurile acizilor sulfonici, chiar în condiții în care formează totuși precipitate de săruri de calciu sau magneziu, nu sînt aderente și pot fi, de cele mai multe ori, îndepărtate mecanic.

Combinațiile tensioactive cationice pot da uneori săruri nocive acțiunii de spălare cu anionii (SO_4H^-, SO_4^{2-}, Cl^-) existenți în soluția utilizată.

Numai combinațiile tensioactive neionice sînt compatibile cu toate apele dure.

Se cunosc și unele relații între constituția chimică și comportarea combinațiilor tensioactive ca emulgatori. Astfel, sărurile acizilor carboxilici cu metalele alcaline, amoniac sau amine — săruri solubile în apă — determină de obicei formarea emulsiilor de ulei în apă, pe cînd sărurile lor de calciu, magneziu sau aluminiu determină formarea emulsiilor de apă în ulei. Esterii acizilor grași cu polialcoolii determină de asemenea formarea emulsiilor de tip apă în ulei.

În cazul combinațiilor neionice de tipul eterilor polietilen-glicolului, greutatea moleculară a produsului utilizat determină comportarea lui ca emulgator. Astfel, eterii polietilen-glicolilor inferiori mai solubili în uleiuri determină formarea emulsiilor de tip apă în ulei, pe cînd cei superiori mai solubili în apă, determină formarea emulsiilor de ulei în apă.

În ceea ce privește capacitatea de spumare, trebuie reamintit că între aceasta și scăderea tensiunii superficiale sau a eficacității ca agent de spălare nu este o relație directă. Capacitatea de spumare variază mult cu lungimea catenei hidrofobe din molecula combinațiilor tensioactive și cu gradul ei de ramificare.

În cazul combinațiilor tensioactive anionice, în seria acizilor sulfonici variația acestor proprietăți cu concentrația se poate urmări în graficele din figurile 118—122[1].

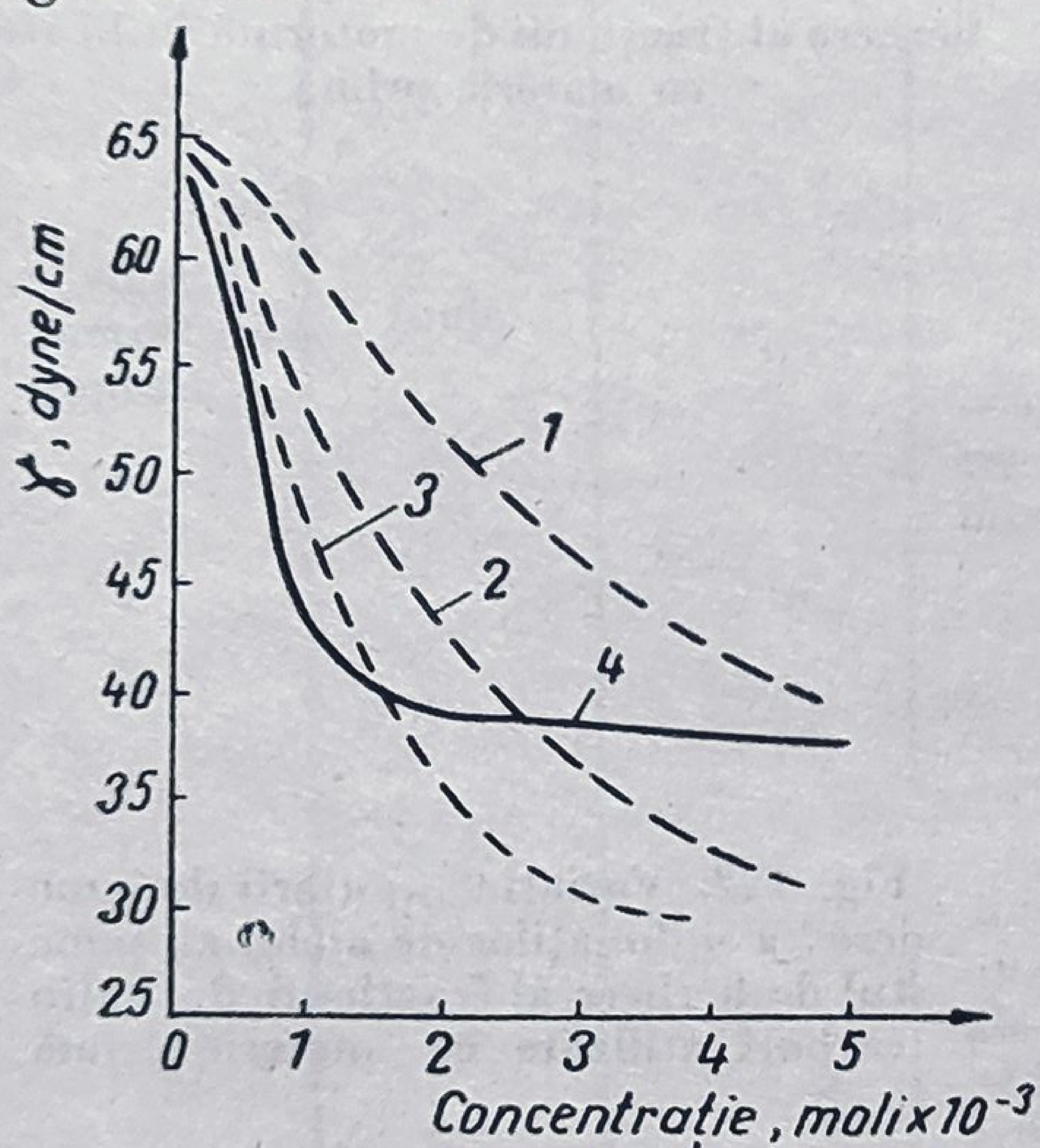


Fig. 118. Variația tensiunii superficiale a soluțiilor apoase de sulfonați ai alchilbenzenilor izomeri cu concentrația :

1 — fenil dodecan; 2 — 1, 1- fenil-pentil-heptan; 3 — 1-fenil-2 butil-octan; 4 — 1-fenil-1, 3, 5, 7-tetrametil-octan.

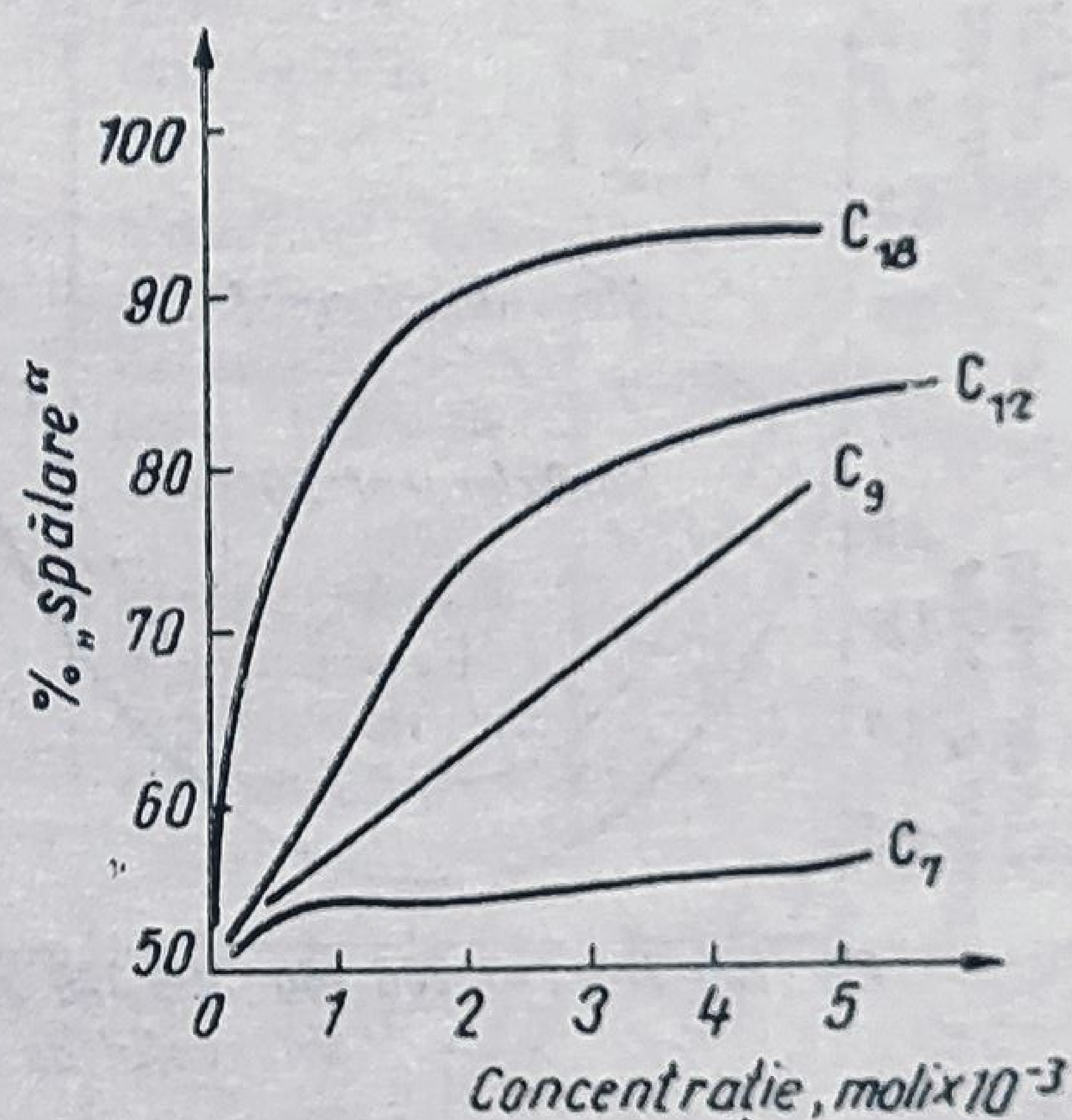


Fig. 119. Variația „puterii de spălare" a sulfonaților alchil-benzenilor cu concentrația, pentru diferite lungimi ale catenei alchilice.

---

[1] A. Petrov, Erdöl und Kohle (1958), p. 858; W. Griess, Fette, Seifen, Austrich Mittel, vol. 57 (1955), pp. 24, 320, 168, 230; I. Andus, V. Nevdin, G. Nikitin, Rev. Chimie A.S.I.T., vol. VIII (1957), p. 686; St. Anastasiu, J. Jelescu, *Detergenți și alți agenți activi de suprafață, loc. cit.*

Se reamintește că mărimile : putere de spălare, putere de înmuiere, putere de spumare sînt date de caracteristici empirice, determinate în condiții standardizate[1].

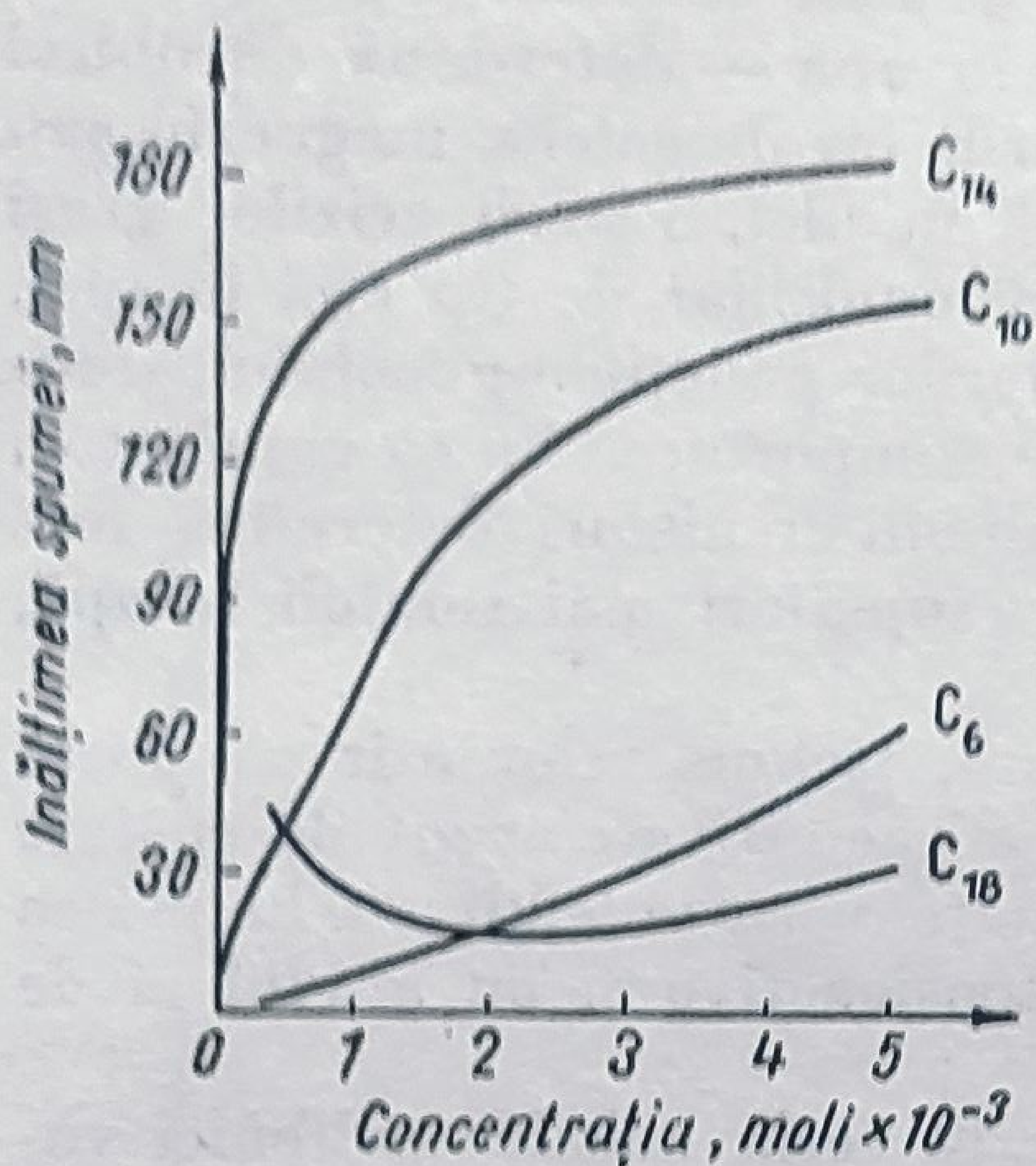


Fig. 120. Variația „puterii de spumare“ a sulfonaților alchilbenzenilor cu concentrația, pentru diferite lungimi ale catenei alchilice.

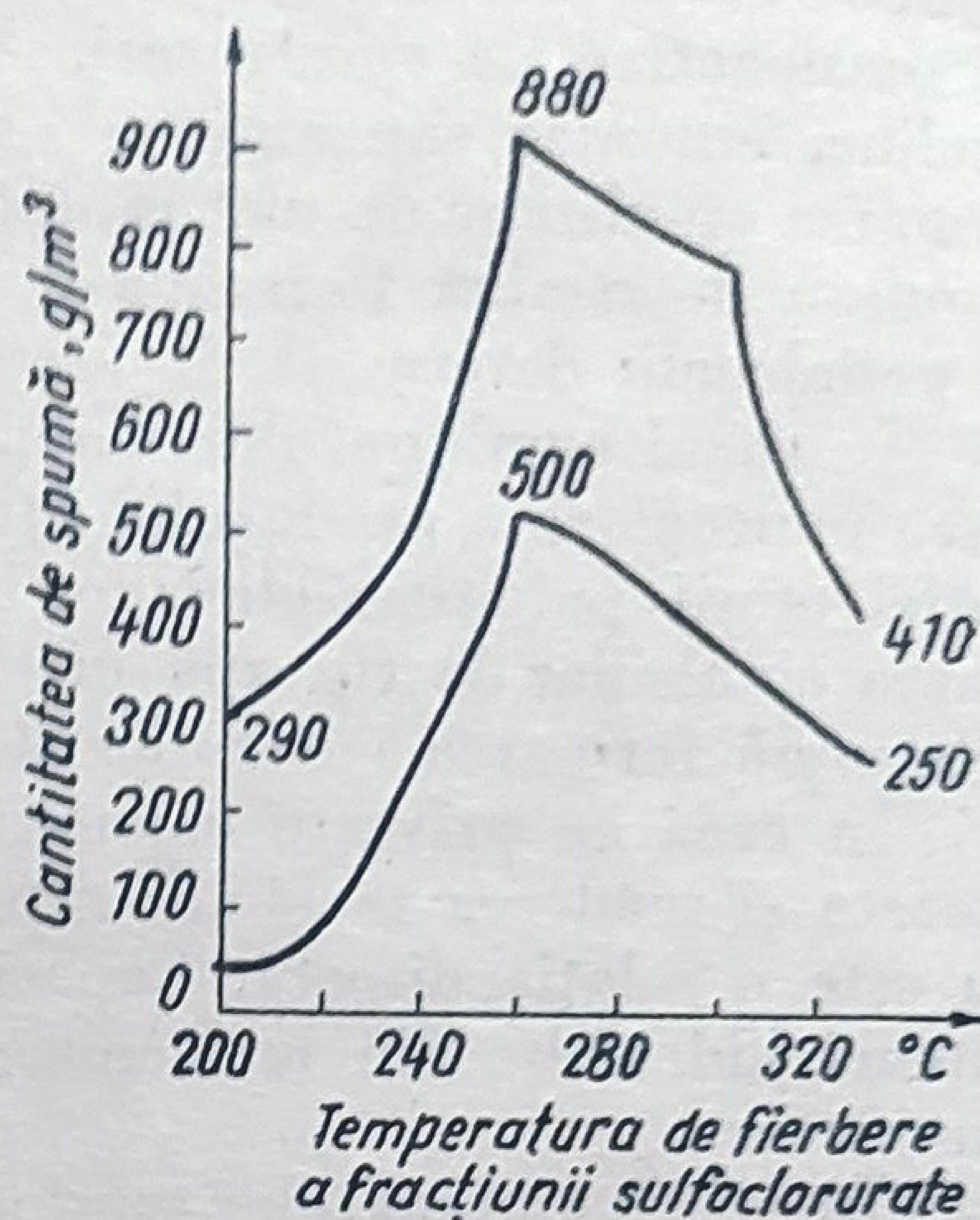


Fig. 121. Variația „puterii de spumare“ a sulfonaților de alchil cu intervalul de fierbere al fracțiunii de motorină utilizate ca materie primă.

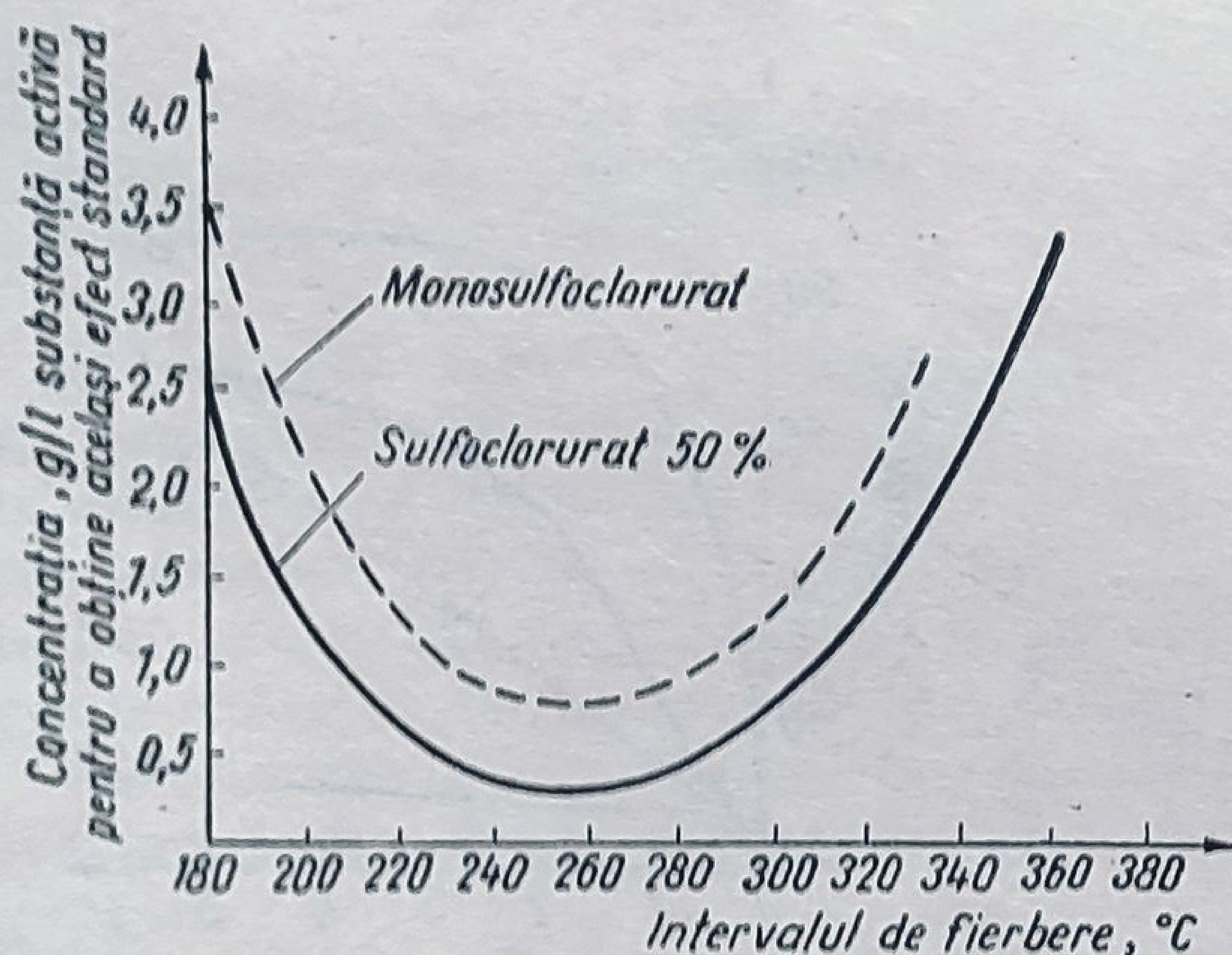


Fig. 122. Variația „puterii de înmuiere“ a sulfonaților de alchil cu punctul de fierbere al fracțiunii de hidrocarburi utilizate ca materie primă.

b. Clasificarea produșilor industriali cu activitate de suprafață

Cel mai utilizat criteriu de clasificare a unui număr atît de mare de compuși cu proprietăți diverse este, pînă acum, acela al constituției chimice (tabela anexă).

Utilizarea celorlalte criterii de clasificare posibile, de exemplu diferitele domenii de întrebuințare a acestor combinații sau proprietăților lor fizico-chimice,

[1] Aceste condiții sînt descrise detaliat în revista Standardizarea, nr. 11, 521, București, 1957.

a ridicat dificultăţi mai mari datorită faptului că o mare parte din aceste combinaţii au multiple domenii de întrebuinţare şi proprietăţi analoge.

Deşi diferitele posibilităţi de clasificare pe baza constituţiei chimice prezintă, de asemenea, unele inconveniente, utilizarea acestui criteriu are avantajul apreciabil de a lega studiul posibilităţilor de fabricaţie cu studiul proprietăţilor.

- **Agenţi activi de suprafaţă**
  - **Ionici**
    - **Anionici**
      - Săruri alcaline sau săruri de amoniu ale:
        - — acizilor carboxilici $CH_3—(CH_2)n — COO^- Me^+$; (n = 12...18)
        - — acizilor sulfonici
          - Alcani-sulfonici: $Alchil—SO_3^-Me^+$
          - Alchil-arilsulfonici: $Alchil-C_6H_4—SO_3^-Me^+$
        - — esterilor acizi ai acidului sulfuric
          - $Alchil—OSO_3^-Me^+$
        - — esterilor acizi ai acizilor fosforic, persulfuric, sulfonic
          - $Alchil\ O\ PO_3H^-Me^+$
          - $Alchil\ S_2O_8^-\ Me^+$
          - $(R_2)N—SO_3^-Me^+$
        - — combinaţiilor cu funcţiuni mixte
          - Acizi sulfo-carboxilici: $ROOC—CH_2$ / $ROOC—CH—SO_3^-Me^+$ (acid sulfo-succinic)
          - Esteri ai acizilor carboxilici superiori cu acizi hidroxisulfonici: $R'—COOR''—$ $—SO^-{}_3Me^+$
          - Amide ale acizilor carboxilici superiori cu acizi aminosulfonici: $R'CO—NH—$ $—R''SO_3^-Me^+$
    - **Cationici**
      - — Săruri cuaternare de amoniu ale aminelor alifatice sau aromatice
        - $[R'—\overset{+}{N}(R'')_3]X^-$
      - — Combinaţii cu funcţiuni mixte
        - Săruri cuaternare de amoniu ale aminoeterilor: $R'—O—R''—\overset{+}{N}(R''')_3\ X^-$
      - — Baze cuaternare de fosfoniu sau sulfoniu
        - $(R)_4P^+$, Anion$^-$
        - $(R)_3S^+$ Anion$^-$

Agenți activi de suprafață	Amfolitici	– Săruri ale aminoacizilor carboxilici și ale amino-acizilor sulfonici	$(R')_3\overset{+}{N}—R''—COO^-$; $(R')_3\overset{+}{N}—R''—SO^-_3$
		– Polipeptide	$H_2N—R'—CO—(NHR''—CO)_x—NH—R'—COOH$
	Neionici	– Eteri ai unor alcooli superiori cu polietilen-glicol	Alchil $O(CH_2—CH_2O)_x—CH_2—CH_2OH$
		– Eteri ai unor fenoli cu poli-etilen-glicol	$ArO(CH_2—CH_2O)_x—CH_2—CH_2OH_x$
		– Esteri ai acizilor carboxilici superiori cu polietilen-glicol	$R—CO—O—(CH_2—CH_2O)—CH_2—CH_2OH$
		– Produși de condensare ai amidelor acizilor carboxilici cu polietilen-glicol	
		– Esteri ai acizilor grași cu glicerină sau cu hidrați de carbon	

În aceste sisteme de clasificare se ține seama de natura speciilor moleculare care determină fenomenele de suprafață. Acestea sînt clasificate după caracterul lor ionic(anionic, cationic, amfoter) sau neionic și după celelalte elemente de structură.

Din examinarea acestei tabele care conține numai exemple orientative se vede totuși marea diversitate a constituției chimice a combinațiilor de acest tip.

S-a spus mai înainte că o clasificare a agenților cu activitate de suprafață bazată pe criteriul întrebuințărilor fiecărui tip nu este realizabilă într-o formă utilă datorită funcțiunilor multiple pe care aceștia le pot îndeplini, cît și datorită faptului că aceeași funcțiune poate fi îndeplinită de combinații cu totul diferite din punct de vedere al constituției chimice.

Se utilizează astfel ca agenți de spălare (detergenți), pe scară industrială, agenți anionici, cationici sau amfolitici sau amestecuri din acești compuși. Aceeași diversitate de posibilități se întîlnește și în cazul agenților de flotație, a emulgatorilor, dezemulsionanților, agenților auxiliari textili, aditivilor pentru lubrifianți, agenților spumanți etc.

c. Considerații generale asupra posibilităților de fabricație a principalilor agenți activi de suprafață

Deși, așa cum s-a văzut, în această clasă sînt cuprinse combinații cu constituție foarte diferită, fabricarea unui număr relativ mare dintre acestea implică aplicarea proceselor unitare de sinteză organică cunoscute : oxidare, alchilare, sulfonare, esterificare, eterificare, policondensare, neutralizare etc.

O parte din aceste procese au fost discutate în capitolele precedente, iar celelalte sînt, în general, mai rar întîlnite în domeniul tehnologiei denumite petrochimică. Ele fac parte însă din domeniile clasice ale tehnologiei chimice organice.

Alegerea direcției principale de fabricație este determinată de disponibilitatea unor anumite materii prime, de eficacitatea la întrebuințare a produșilor obținuți și de capacitatea de producție realizabilă în anumite condiții tehnico-economice.

O dificultate importantă în această alegere este evaluarea eficacității (tehnice și economice) la întrebuințare, evaluare de care depinde costul real al întrebuințării substanțelor tensioactive.

Datorită faptului că elementul de structură hidrofob este, într-un foarte mare număr de cazuri, un radical hidrocarbonat (alchil, aril sau alchil-aril), hidrocarburile sînt unele din materiile prime cele mai frecvent întrebuințate.

Se utilizează astfel alcani solizi la fabricarea prin oxidare a acizilor grași, alchene C_3—C_{12} la fabricarea hidrocarburilor aromatice care sînt apoi sulfonate (de exemplu fabricarea izododecil benzenilor sau a polibutilnaftalinelor), alchene C_{12} — C_{18} la fabricarea esterilor acizi ai acidului sulfuric (sulfați acizi de alchil care se obțin și prin esterificarea alcoolilor secundari), benzen, naftalină și derivații lor alchilați, așa cum s-a văzut mai înainte și , de asemenea, amestecurile de hidrocarburi aromatice obținute la solventarea uleiurilor cu furfurol sau cu bioxid de sulf.

Pentru a obține combinații conținînd în aceeași moleculă, pe lîngă grupe hidrofobe și grupe funcționale cu proprietăți hidrofile se pot aplica fie reacții de introducere a grupei hidrofile în molecula unei hidrocarburi (de exemplu reacția de oxidare, sulfonare sau adiție de acizi organici sau anorganici), fie reacții de introducere a grupei hidrofobe în molecula unor combinații funcționale (de exemplu reacțiile de alchilare sau de acilare ale fenolilor sau ale aminelor).

Marea diversitate a metodelor de sinteză aplicate în acest domeniu nu face însă utilă o clasificare care să cuprindă toate aceste posibilități de importanță foarte diferită.

Reacțiile de esterificare, eterificare și policondensare, de exemplu, nu pot fi încadrate în cele două grupe de mai sus atunci cînd în moleculele reactanților se găsesc atît elemente de structură hidrofobe cît și hidrofile.

În cazul reacțiilor de policondensare proprietățile tensioactive ale produșilor obținuți se datoresc însumării efectelor parțiale ale diferitelor elemente de structură.

1) *Alchil-aril-sulfonați*[1]. Agenții activi de suprafață anionici care fac parte din această clasă sînt fabricați pe scară industrială de mult timp și sînt utilizați ca detergenți, agenți de înmuiere, emulgatori etc.

Producția de alchil-aril-sulfonați reprezintă cel mai mare procent din producția mondială de detergenți sintetici de diverse tipuri și atinge, după unele date, circa 50% din aceasta.

În unele țări producția acestui tip de detergenți este de ordinul a cîteva sute de mii de tone anual.

---

[1] A. Dințes, I. Potolovski, *Bazele Tehnologiei Petrochimice*, Moscova (1960), p. 421.

Producția agenților activi de suprafață din categoria sulfaților acizi de alchil reprezintă circa 22—25% din producția mondială de detergenți sintetici, iar restul producției se repartizează între celelalte categorii de produși (alte clase de produși anionici, produși cationici și produși neionici). Principalele tipuri de alchil-aril-sulfonați fabricați pe scară industrială sînt : dibutil (sau dipropil) -naftalin-sulfonați, izododecil-sulfonați, alchil-benzen-sulfonați, în care grupele alchil pot avea între 10 și 20 atomi de carbon, sulfonați obținuți din amestecurile de acizi sulfonici rezultați la rafinarea unor fracțiuni de țiței, amestecuri care conțin procente apreciabile de acizi mono- și disulfonici aromatici sau alchil-aromatici.

Se cunosc, de asemenea, o serie numeroasă de produși cu activitate de suprafață, obținuți din acizii sulfonici ai unor alchil-fenoli, ai unor eteri fenolici sau ai dinaftil-metanului.

Aceștia se fabrică însă pe scară mai redusă.

În general, alchil-aril-sulfonații care conțin catene alchilice scurte au proprietăți detergente slabe, dar sînt buni agenți de înmuiere și uneori buni solubilizanți. Astfel, soluțiile apoase ale sulfonaților *m*-xilenului sau ale sulfonaților tetralinei dizolvă proporții apreciabile de hidrocarburi. Alchil-aril-sulfonații care conțin catene alchilice lungi (cu 10—20 atomi de carbon) au, așa cum s-a spus mai înainte, proprietăți detergente.

Izododecil-benzen-sulfonați[1]. Fabricarea amestecului de acizi sulfonici izododecil-benzenilor izomeri cuprinde deci fabricarea izododecenelor, prin una din metodele indicate în literatură[2], alchilarea benzenului cu acest amestec și apoi sulfonarea produsului obținut.

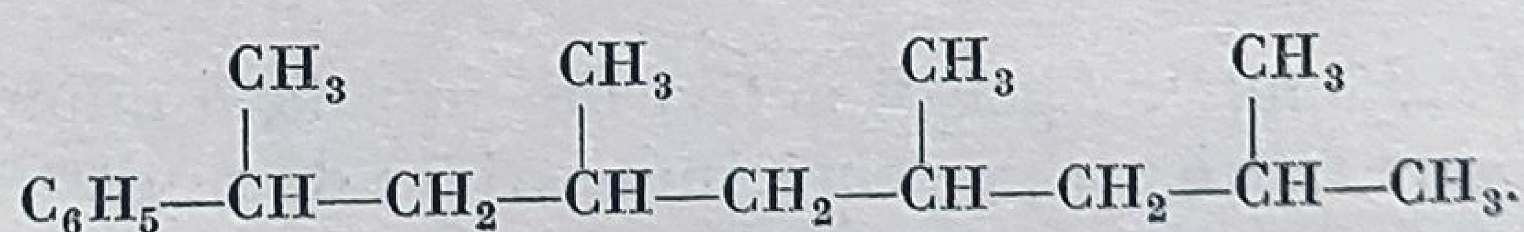
Polimerizarea propenei astfel încît să se obțină proporții mari de tetrameri se face după unele din datele din literatură, în cataliză eterogenă, în prezența unui catalizator de acid fosforic pe suport inert.

La alchilare se utilizează un amestec conținînd circa 60—80% tetrameri și circa 40—20% pentameri care fierb aproximativ în intervalul 170—270°C.

Alchilarea se face în prezența acidului sulfuric sau a acidului fluorhidric drept catalizator, la temperaturi în jurul a 10°C și în prezența unui mare exces de benzen (raport moli benzen/moli izododecenă 10/1).

Produsul de alchilare[3] obținut în diferitele procedee industriale fierbe pe un interval larg de temperaturi — după unele date, de exemplu, între 270 și 320°C — și conține proporții variabile de izododecil-benzeni izomeri.

Unul din acești izomeri poate avea, de exemplu, structura :



$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{C}}H-CH_2-\underset{}{C}H-CH_2-CH-CH_2-CH-CH_3$$

(cu grupe CH_3 pe fiecare atom CH)

Comportarea la sulfonare a diverșilor izomeri posibili este puțin cunoscută. Astfel, izododecil-benzenii cu grad de ramificare mai înaintat, obținuți prin

[1] A. Doloduhin, L. Potolovski, *Bazele Tehnologiei Petrochimice, loc. cit.*, p. 400; I. Antus, V. Nevolin, I. Nikitin, Rev. Chimie A.S.I.T., vol. VIII, nr. 11 (1957), p. 686.

[2] E. Terres, Brennstoff Chem., vol. 34 (1953), p. 355.

[3] M. Sharah, C. Feigher, Ind. Eng. Chem., vol. 48 (1958), p. 248.

alchilarea benzenului cu triizobutenă, dau la sulfonare conversii mai mari în produși secundari (produși de polisulfonare, produși de oxidare, produși de dealchilare). În același mod se comportă izododecil-toluenii obținuți prin alchilarea toluenului cu amestecuri de dodecene izomere.

Din punct de vedere tehnico-economic, principala problemă este, în acest caz, utilizarea optimă ca agent de sulfonare a acidului sulfuric. Într-adevăr, în acest caz, datorită instabilității produșilor în prezența acidului sulfuric, nu se poate deplasa echilibrul reacției de sulfonare către formarea acizilor sulfonici prin eliminarea continuă a apei formate prin distilare azeotropă.

S-au adoptat din această cauză procedee de sulfonare cu oleum (cu 20% SO_3) la circa 25—35°C, cu trioxid de sulf gazos diluat cu gaze inerte sau în soluții cu SO_2 lichid. În astfel de condiții se obține o utilizare practic completă, și deci economică, a agentului de sulfonare și foarte puțini produși secundari.

Schema de principiu a unei astfel de instalații este dată în figura 123.

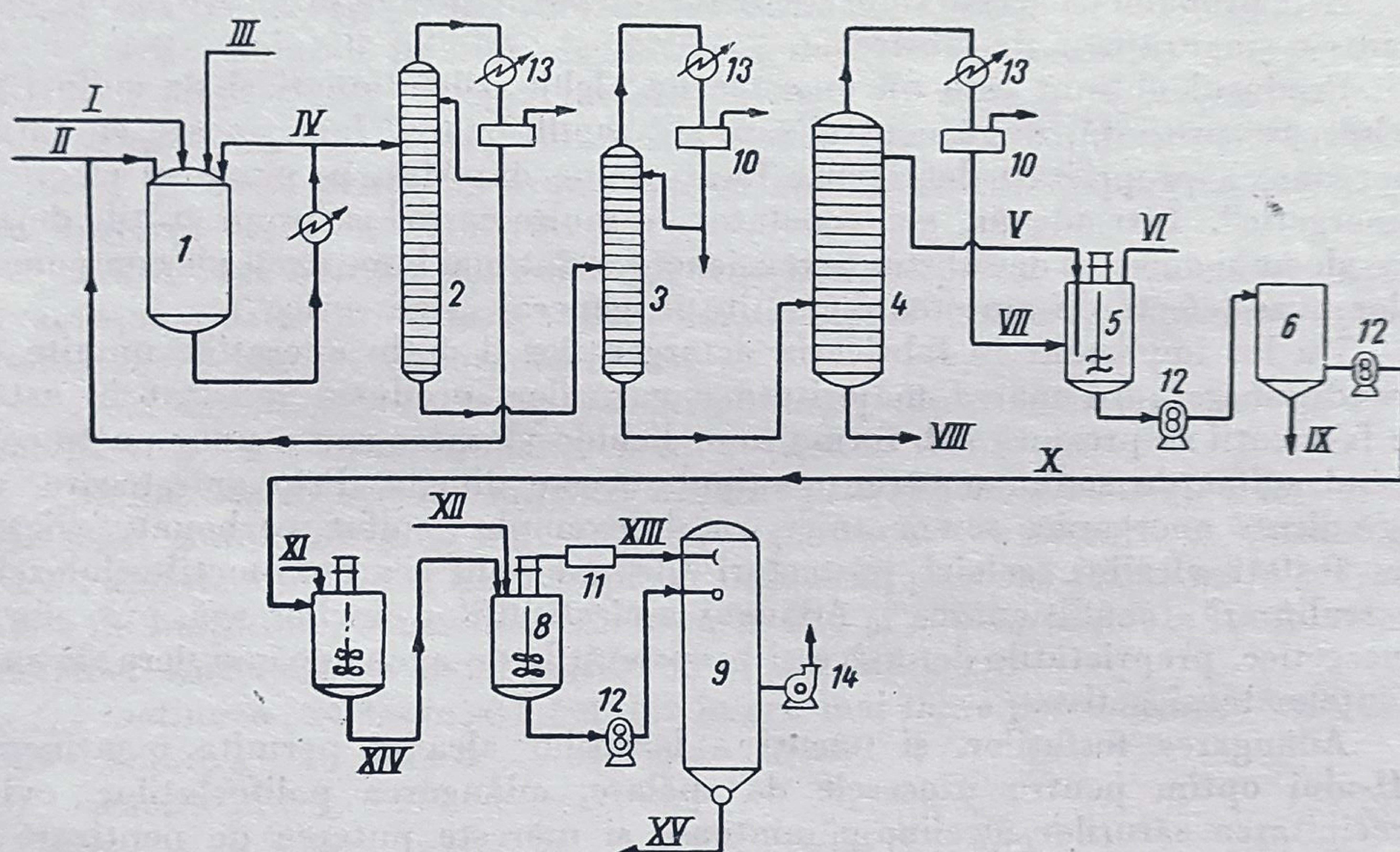


Fig. 123. Schema de principiu a unei instalații de fabricație a izododecil-benzen-sulfonatului de sodiu:

1 — vas de alchilare; *2* — coloană de rectificare pentru C_6H_6; *3* — coloană de rectificare intermediară; *4* — coloană de rectificare pentru dodecil-benzen; *5* — vas de sulfonare; *6* — separator; *7* — neutralizator; *8* — amestecător; *9* — uscător; *10* — rezervor intermediar; *11* — cuptor; *12* — pompe; *13* — răcitor; *14* — ventilator; linii: *I* — polimer.i propenei; *II* — C_6H_6; l*III* — $AlCl_3$; *IV* — alchilat; *V* — oleum; *VI* — H_2O; *VII* — dodecil-benzen; *VIII* — reziduu; *IX* — H_2SO_4 78%; *X* — acid dodecil-benzen sulfonic; *XI* — NaOH; *XII* — material de umplutură; *XIII* — gaze; *XIV* — pastă; *XV* — produs solid.

Sărurile de sodiu ale acizilor alchil-aril-sulfonici obținuți cu SO_3 în stare de vapori au proprietăți detergente mai bune decît acelea obținute cu oleum 20%.

Alchil-benzen-sulfonați cu diferite catene alchilice[1]. La fabricarea agenților tensioactivi de acest tip s-au folosit ca agenți de alchilare, în afară de tetramerii propenei sau de trimerii izobutenei, și derivați clorurați ai hidrocarburilor din

[1] S. Petrov, Erdöl und Kohle (1958), p. 838.

fracțiunea de petrol lampant sau polimeri ai altor alchene ca, de exemplu, dimerii amilenelor. Drept componentă aromatică s-a utilizat uneori și toluenul în locul benzenului.

La Uzina Petrochimică Ploiești se aplică un procedeu pus la punct de tehnicieni romîni[1], în care se utilizează amestecurile de alchene și hidrocarburi aromatice existente în benzinele sau în motorinele de cracare termică a păcurilor parafinoase sau semiparafinoase.

Într-o primă fază de fabricație se tratează benzina de cracare termică cu acid sulfuric de 96—98% concentrație și după decantarea gudroanelor formate se tratează apoi cu oleum de 20%.

Se presupune că în prima fază, în prezența acidului sulfuric de 96%, au loc în mai mare măsură reacții de alchilare ale hidrocarburilor aromatice cu alchenele cît și reacții de esterificare ale acidului sulfuric cu acestea și abia în a doua fază, cu oleum, hidrocarburile alchil-aromatice se sulfonează.

Este probabil că aceste tipuri de reacții se pot realiza în proporții acceptabile și într-o singură fază de fabricație.

Produsul obținut este un amestec de alchil-aril-sulfonați și de sulfați de alchil care prezintă, după neutralizare și „condiționare“ (amestecare cu săruri anorganice), proprietăți detergente foarte bune datorită, în parte, și efectului „sinergetic“. Într-adevăr, s-a constatat în multe cazuri că proprietățile detersive ale unui amestec de substanțe tensioactive sînt mai bune decît ale componentelor pure (efecte de amestec denumite în general „sinergetice“).

Un loc important în fabricația detergenților îl dețin operațiile numite de „condiționare“. În marea majoritate a cazurilor, produsul rezultat în astfel de fabricații se prezintă sub forma unor lichide vîscoase sau a unor paste conținînd sulfat de sodiu, a căror manipulare este dificilă. Prin amestecare cu ingrediente anorganice sau organice, ca, de exemplu : sulfat, carbonat, silicați, sau fosfați alcalini, coloizi protectori (de exemplu carboxi-metil-celulozele) se realizează „condiționarea“. Adăugarea electroliților ameliorează, prin efecte sinergetice, proprietățile detersive și proprietățile de agent de înmuiere ale substanțelor tensioactive.

Adăugarea fosfaților, și uneori a boraților alcalini permite menținerea *p*H-ului optim pentru procesele de spălare, adăugarea polifosfaților evită precipitarea sărurilor alcalino-pămîntoase și mărește puterea de peptizare și de dispersare, iar adăugarea compușilor organici monomoleculari de tipul carboxi-metil-celulozelor coloide evită depunerea suspensiilor pe fibre.

Amestecurile acestea sînt fabricate în forme adecvate întrebuințărilor, solide (praf, granule), sau lichide și alegerea și dozarea adaosurilor este impusă de condiții specifice fiecărei întrebuințări.

Ansamblul acestor operații este numit condiționare.

2) *Acizii sulfonici de la rafinarea fracțiunilor de petrol*[2]. La rafinarea fracțiunilor de petrol (petrol lampant, motorine, uleiuri) cu acid sulfuric sau cu oleum,

---

[1] St. Anastasiu, E. Jelescu, *Detergenți și alți agenți activi de suprafață*, *loc. cit.*, p. 272.

[2] A. Doluduhin, L. Potolovski, *loc. cit.*; S. Nametkin, *Chimia petrolului*, Editura Academiei de Științe a U.R.S.S. (1955), pp. 83, 582; E. Nixon, Lucrările celui de-al IV-lea Congres Mondial de Petrol, vol. V, Secția IV. Carbo Colombo Publishers. Roma (1956).

au loc, pe lîngă reacțiile enumerate mai înainte, caracteristice fiecărei clase de hidrocarburi, și o serie de reacții puțin cunoscute între acidul sulfuric și componentele rășinoase sau asfaltoase din petrol. Încă din 1912, G. S. Petrov a extras din aceste amestecuri sulfonați cu multiple utilizări cunoscuți sub denumirea de „contacte Petrov".

Pentru a se putea separa acizii sulfonici din aceste componente rășinoase, se efectuează întîi o rafinare prealabilă cu acid sulfuric și se îndepărtează gudroanele obținute. Sulfonarea ulterioară cu oleum (cu 20% SO_3) a uleiurilor rafinate a permis separarea unor acizi cu proprietăți detergente remarcabile. În cursul sulfonării se formează acizi solubili în ulei (numiți acizi „mahagony") și acizi solubili în apă (numiți acizi „verzi"). Acizii sulfonici solubili în ulei (mahagony) sînt în cea mai mare parte acizi monosulfonici ai hidrocarburilor aromatice și ai naftenelor cu catene laterale parafinice lungi. Aceștia au proprietăți capilar-active (emulgatori, spumanți) și se separă prin extracția uleiului sulfonat cu alcalii sau cu alcooli (etilic, izopropilic, butilic).

Acizii insolubili în ulei, decantați o dată cu gudroanele, se separă prin diluarea gudroanelor cu apă (acestea conțin circa 60% H_2SO_4 și 10—30% gudroane organice). În stratul inferior apos se găsesc acizii disulfonici aromatici și acizi ai hidrocarburilor aromatice cu catene scurte. Separarea lor se face cu ajutorul sărurilor de bariu.

Fabricarea acizilor sulfonici din fracțiuni de petrol se poate face în mod avantajos o dată cu fabricarea uleiurilor de transformator, uleiuri care necesită rafinarea cu cantități mari de oleum.

Acizi sulfonici de acest tip sînt întrebuințați din ce în ce mai mult ca agenți auxiliari și ca dezemulsionanți pentru țiței.

3) *Fabricarea acizilor sulfonici alifatici prin sulfonare cu clorură de sulfuril. Mersoli*[1]. Sulfoclorurarea hidrocarburilor parafinice cu clorură de sulfuril sau cu un amestec de SO_2 și Cl_2 s-a aplicat industrial pe scară foarte mare la fracțiunile de motorină (punct de fierbere între 220 și 300°C) obținute la fabricarea benzinei sintetice din oxid de carbon și din hidrogen.

Fracțiunea întrebuințată conține în cea mai mare parte hidrocarburi parafinice liniare cu 10 pînă la 18 atomi de carbon.

Reacția :



$$RH + SO_2 + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + HCl$$

are loc în prezența luminii sau în prezența altor generatori de radicali liberi. În procedeele industriale cunoscute, se barbotează la 30°C un amestec de SO_2 și Cl_2 (raportul SO_2/Cl_2 variază între 1,1 și 2) printr-un turn de reacție conținînd fracțiunea parafinoasă (fig. 124).

Amestecul de reacție este luminat, cum se vede în figură, printr-o serie de tuburi de sticlă centrale (între 9 și 16).

Radiațiile luminoase cele mai favorabile par a fi cuprinse între 3 625 și 4 325 Å ; pentru a asigura transmisia luminii în această regiune, este suficient să se întrebuințeze o sticlă specială în loc de cuarț.

Instalația poate funcționa atît continuu, cît și discontinuu. La fabricarea

---

[1] H. Kroepelin, N. Opitz, W. Freiss, Angew. Chem., 64 (1952), p.273 ; I. Jdisk, Ind. Eng. Chem., vol. 42 (1952), p. 1757.

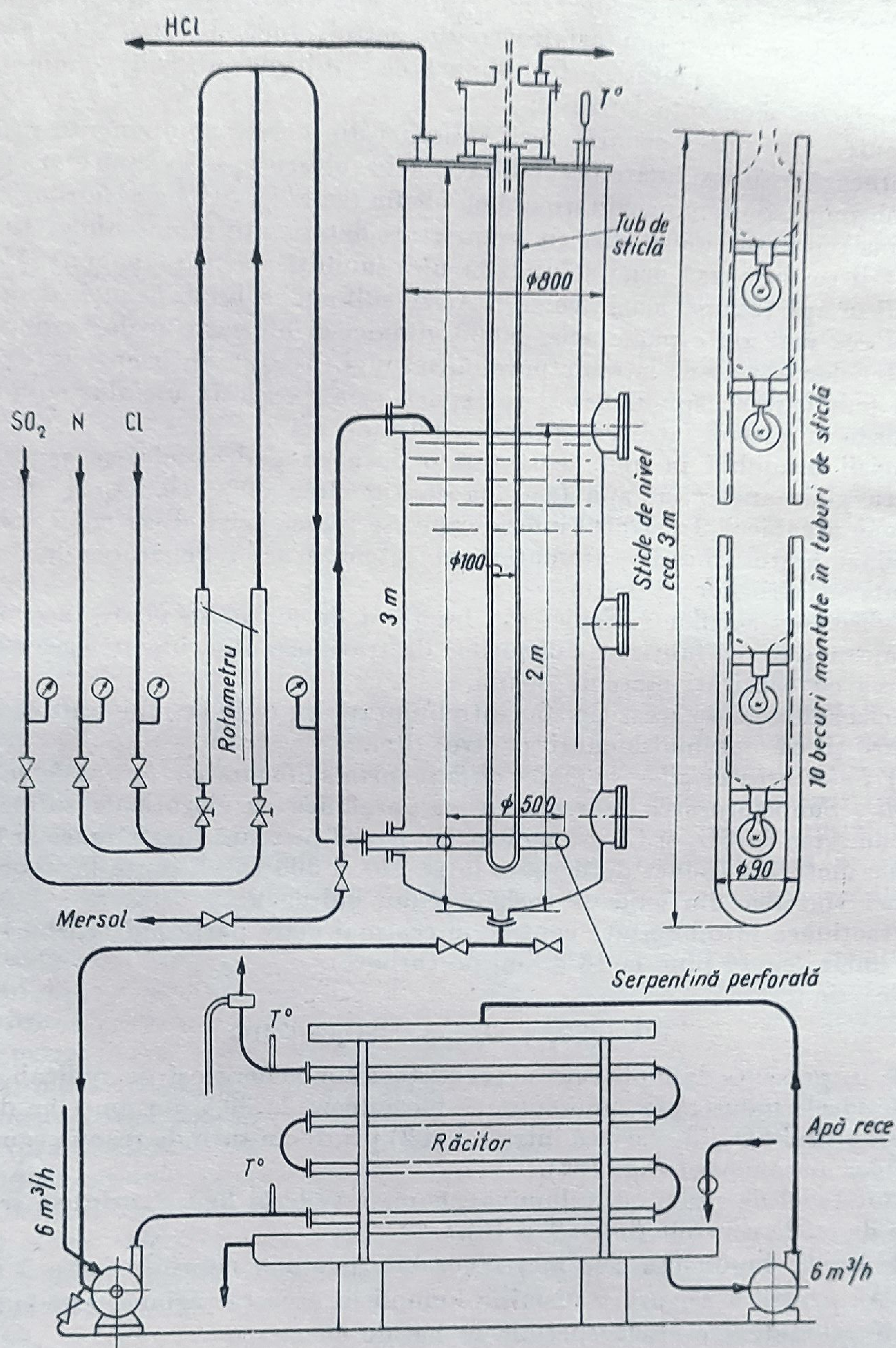


Fig. 124. Schema de principiu a unei instalații de sulfoclorurare a hidrocarburilor parafinice pentru obținerea sărurilor de sodiu ale acizilor alchil sulfonici (Mersoli).

continuă se obțin conversii mai mici (circa 50%), la funcționarea discontinuă se obțin conversii mai mari (circa 70%).

Produsul de reacție trece printr-un preaplin într-un răcitor și apoi poate fi trimis la neutralizare sau recirculat. În una din fabricațiile cunoscute s-a obținut, pentru o conversie de 70%, un produs de reacție cu următoarea compoziție : 82% sulfocloruri, 18% materie primă ; circa 30—50% din sulfocloruri sînt polisulfocloruri.

Procentul de polisulfocloruri poate fi redus la 3—6%, cînd se lucrează cu o conversie de numai 30%. De asemenea, trebuie să se evite temperaturi prea înalte care favorizează formarea derivaților clorurați, după reacția :



$$RSO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2.$$

Materia primă nu trebuie să conțină mai mult de 2% hidrocarburi aromatice, iar amestecul de SO_2 și Cl_2 nu trebuie să conțină mai mult de 0,2% oxigen.

Consumul de curent pentru lumină este de circa 0,006 kW pentru un kilogram de mersol produs.

Neutralizarea sulfoclorurilor obținute se face la 90—95°C, cu hidroxid de sodiu cu o concentrație de 35% :



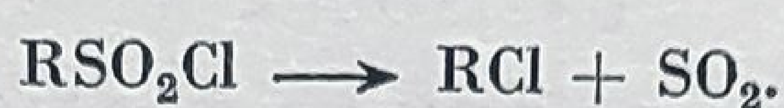
$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow RSO_3Na + NaCl + H_2O.$$

Din amestecul rezultat se separă sarea prin centrifugare și se decantează soluția apoasă de sulfonat de sodiu de stratul superior de materie primă nesulfonată, care este reintrodusă în circuit. Din soluția apoasă, sulfonații se separă prin concentrare într-un evaporator, din care produsul iese în stare topită și este apoi răcit pe valțuri.

continuă se obțin conversii mai mici (circa 50%), la funcționarea discontinuă se obțin conversii mai mari (circa 70%).

Produsul de reacție trece printr-un preaplin într-un răcitor și apoi poate fi trimis la neutralizare sau recirculat. În una din fabricațiile cunoscute s-a obținut, pentru o conversie de 70%, un produs de reacție cu următoarea compoziție : 82% sulfocloruri, 18% materie primă; circa 30—50% din sulfocloruri sînt polisulfocloruri.

Procentul de polisulfocloruri poate fi redus la 3—6%, cînd se lucrează cu o conversie de numai 30%. De asemenea, trebuie să se evite temperaturi prea înalte care favorizează formarea derivaților clorurați, după reacția :



$$RSO_2Cl \longrightarrow RCl + SO_2.$$

Materia primă nu trebuie să conțină mai mult de 2% hidrocarburi aromatice, iar amestecul de SO_2 și Cl_2 nu trebuie să conțină mai mult de 0,2% oxigen.

Consumul de curent pentru lumină este de circa 0,006 kW pentru un kilogram de mersol produs.

Neutralizarea sulfoclorurilor obținute se face la 90—95°C, cu hidroxid de sodiu cu o concentrație de 35% :



$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow RSO_3Na + NaCl + H_2O.$$

Din amestecul rezultat se separă sarea prin centrifugare și se decantează soluția apoasă de sulfonat de sodiu de stratul superior de materie primă nesulfonată, care este reintrodusă în circuit. Din soluția apoasă, sulfonații se separă prin concentrare într-un evaporator, din care produsul iese în stare topită și este apoi răcit pe valțuri.

CAPITOLUL X

PRODUŞI MACROMOLECULARI[1]

1. CONSIDERAŢII GENERALE

Studiul produşilor macromoleculari cuprinde o serie de probleme specifice acestui domeniu, ceea ce impune schimbarea sistemului de clasificare a materialului, în „procese unitare", aplicat pînă acum.

Într-adevăr, sinteza compuşilor cu greutate moleculară mare (prin reacţii de polimerizare sau prin reacţii de policondensare) este atît de strîns legată de problemele caracterizării proprietăţilor lor (chimice, fizice şi mecanice), încît acestea din urmă au, în acest domeniu, o deosebită importanţă tehnologică.

În cazul combinaţiilor macromoleculare de sinteză se pune problema caracterizării unor amestecuri, mai mult sau mai puţin eterogene, de compuşi care fac parte din aceeaşi clasă de combinaţii.

Denumirea de produs macromolecular se utilizează uneori pentru a se putea cuprinde şi produşi obţinuţi prin amestecare cu plastifianţi şi cu materiale de umplutură în cursul prelucrării mecanice a compuşilor macromoleculari propriu-zişi (amestecuri de „polimeri omologi").

Unele din dimensiunile macromoleculelor existente în astfel de amestecuri sînt de ordinul de mărime al particulelor din faza dispersată a sistemelor coloide (10^{-5} — 10^{-7}cm), ceea ce impune luarea în consideraţie şi a proprietăţilor caracteristice unor astfel de sisteme (coloizi „moleculari").

Pe de altă parte, comportarea produşilor macromoleculari la diferite utilizări este funcţie, în mare măsură, atît de condiţiile prelucrării mecanice (temperatura, mărimea şi natura solicitărilor mecanice, de exemplu: tracţiune, compresiune, forfecare etc.) a produsului macromolecular o dată obţinut, cît

---

[1] I. Gavăt, D. Costescu, *Produşi macromoleculari*, Editura tehnică, Bucureşti (1954);
E. Barg, *Tehnologia maselor plastice sintetice*, Edit. tehnică, Bucureşti (1957);
I. Losev, G. Petrov, *Chimia răşinilor sintetice*, Edit. tehnică, Bucureşti (1954);
R. Houwink, *Elastomeri şi plastomeri*, Elsevier, Amsterdam (1957); V. Corşac, *Chimia compuşilor macromoleculari*, Editura Academiei de Ştiinţe a U.R.S.S., Moscova (1950);
K. Meyer, H. Mark, *Chimia polimerilor înalţi*, Interscience, New-York (1959);
A. Strepiheev, V. Derevitkaia, *Chimia compuşilor macromoleculari*, Editura tehnică, Bucureşti (1962).

şi de proporţia şi natura ingredientelor de amestecare (plastifianţi, stabilizatori, materiale de umplutură).

Aceşti factori pot modifica apreciabil interacţiunile dintre componentele sistemului, starea lui de agregare — aparent solidă — şi, în consecinţă, proprietăţile mecanice ale produsului macromolecular.

Toate aceste probleme au o deosebită importanţă în tehnologia fabricaţiei şi a utilizării produşilor macromoleculari.

În cazul combinaţiilor cu greutăţi moleculare din domeniul valorilor mici curente, problemele de caracterizare a proprietăţilor mecanice şi de corelare a acestor proprietăţi cu celelalte proprietăţi fizice şi chimice au cu mult mai puţină importanţă.

Trebuie subliniat faptul că nu se poate indica o valoare numerică mai mult sau mai puţin precisă care să limiteze domeniul denumit al combinaţiilor „macromoleculare" de acela al combinaţiilor cu greutăţi moleculare din domeniul „obişnuit".

Această delimitare este determinată de ansamblul proprietăţilor discutate mai sus şi nu numai de valoarea numerică a greutăţii moleculare. Totuşi, de cele mai multe ori — dar, repetăm, nu întotdeauna — proprietăţile caracteristice enumerate mai sus se întîlnesc la amestecuri de compuşi avînd greutăţi moleculare mai mari de 4 000—5 000.

În acest capitol al cursului se vor trata—spre deosebire de metoda adoptată în celelalte capitole — în primul rînd, problemele de sistematizare şi de caracterizare a produşilor macromoleculari şi numai după aceea se va trece la discutarea posibilităţilor de aplicare a proceselor de sinteză (polimerizare sau policondensare) în scopul obţinerii unor produşi cu anume proprietăţi interesante din punct de vedere industrial.

De asemenea, trebuie bine precizat că extinderea acestui capitol corespunde unor noţiuni generale necesare inginerilor tehnologi de petrol şi nu unor ingineri chimişti specialişti în produşi macromoleculari.

Importanţă. Industria produşilor macromoleculari a luat o excepţională dezvoltare, pe plan mondial, în ultimii ani determinînd, în bună parte, creşterea importanţei industriei chimice atît din punct de vedere valoric, cît şi din punct de vedere al cantităţilor produse[1].

O mare parte din materiile prime utilizate în această industrie sînt hidrocarburi alifatice, care pot fi obţinute în cantităţi mari mai cu seamă din ţiţei. Aceasta justifică interesul pe care-l prezintă acest domeniu pentru inginerii tehnologi de petrol.

În R.P.R., conform hotărîrilor Congresului al III-lea al P.M.R., industria produşilor macromoleculari (plastomeri, elastomeri şi fibre sintetice) se dezvoltă

[1] Combinaţii macromoleculare naturale („răşini naturale") şi sintetice se cunoşteau înainte de a se recunoaşte (Staudinger, 1925) faptul că este vorba de macromolecule formate dintr-un mare număr de atomi legaţi covalent (energii de legătură 50—100 kcal) şi nu de asociaţii de molecule mici legate prin diferite tipuri de forţe intermoleculare (energii de legătură de ordinul a 5—6 kcal).

Transformări parţiale ale unor combinaţii macromoleculare naturale au permis încă de mult obţinerea unor produşi industriali, ca, de exemplu : celuloidul (1865— nitroceluloză plastifiată cu camfor), acetatul de celuloză (1894), galatitul (1904). Produşi macromoleculari de sinteză s-au obţinut, de asemenea, cu mulţi ani înainte : bachelita (1907), polimeri vinilici şi ascrilici (1902) etc.

într-un ritm foarte rapid. În ultimii ani s-a pus în funcţiune o instalaţie de policlorură de vinil, cu o capacitate de 5 500 t/an, o instalaţie de fibre sintetice — de tip „Relon“ şi „Melana“ cu o capacitate de 2 000 t/an, în curînd urmează să intre în producţie o fabrică de cauciuc sintetic, care va atinge, la sfîrşitul planului de 6 ani, o producţie de 50 000 t/an şi o altă fabrică de policlorură de vinil care va atinge o producţie de 36 000 t/an[1].

În acelaşi timp, se prevede fabricarea unui mare număr de produşi macromoleculari diferiţi, ca, de exemplu: polietene, polipropene, poliesteri, poliuretani etc. În felul acesta, industria de produşi macromoleculari se va dezvolta şi în ţara noastră într-un ritm tot atît de rapid ca şi acela din alte ţări.

Acest ritm de dezvoltare excepţional de rapid se datoreşte calităţilor specifice produşilor macromoleculari, şi anume: posibilităţii de prelucrare în piese finite cu mult mai economice decît în cazul metalelor, greutate specifică apreciabil mai mică decît a acestora (variază între 1 şi 1,6 pentru majoritatea produşilor macromoleculari, faţă de 2,7 aluminiu, 7,8 fier, 8,9 cupru, 11,3 plumb), rezistenţă la oxidare şi la alţi agenţi chimici, proprietăţi electroizolante etc.[2].

Trebuie subliniat că principalul criteriu de apreciere a avantajelor economice prezentate de produşii macromoleculari faţă de metale este raportul dintre rezistenţa la tracţiune (exprimată în kgf/cm^2) şi greutatea specifică (în gf/cm^3). Astfel, deşi rezistenţa la tracţiune a oţelurilor superioare este de circa 13 000 kgf/cm^2, raportul dintre aceasta şi greutatea specifică (circa 8) este de ordinul 1 600, pe cînd în cazul unor anume materiale plastice (de exemplu produse de condensare fenolice stratificate sau policlorură de viniliden), acest raport poate atinge valoarea de 4 000 (datorită greutăţilor specifice de ordinul 1,4—1,8, faţă de rezistenţa la tracţiune de ordinul 7 000 kgf/cm^2).

Produşii macromoleculari pot fi prelucraţi, în funcţie de natura lor şi de scopul urmărit, printr-o mare varietate de procedee; de exemplu: turnare (la temperaturi cu mult mai joase decît metalele), presare, vălţuire, calandrare, extrudere, injecţie, aşchiere, sudare sau pot fi utilizaţi sub formă de soluţii sau emulsii pentru formarea peliculelor de protecţie (lacuri) etc. Aceste operaţii se pot realiza, de cele mai multe ori, în condiţii mult mai economice decît în cazul prelucrării metalelor, necesitînd consumuri specifice de forţă mai mici. Ele permit fabricarea în serie pe scară industrială mare a celor mai variate materiale de larg consum: plăci, fire, ţevi, piese mecanice, la construcţia de maşini (maşini-unelte, autovehicule, avioane, nave), ca elemente de construcţie prefabricate, piese şi materiale izolante pentru industria electrotehnică, confecţii vestimentare, ambalaje etc.

O dată cu dezvoltarea acestei industrii se economisesc cantităţi din ce în ce mai mari de metale neferoase, de lemn, sticlă sau porţelan.

Pentru fabricarea materialelor plastice sînt necesare investiţii specifice de 3 pînă la 6 ori mai mici decît la producerea metalelor neferoase şi aproximativ cam de aceeaşi ordine de mărime cu acelea necesare pentru producerea laminatelor de oţel.

---

[1] M. Florescu, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. XI, nr. 8 (1960), p. 433.
[2] *Idem*, nr. 7 (1959), p. 373.

În sfîrşit, sursa de materii prime necesară acestei industrii este asigurată în mare parte de industria petrochimică în plină dezvoltare la un preț de cost apreciabil mai scăzut.

În ultimii 10 ani, producția mondială de materiale plastice a crescut de circa 3,8 ori, atingînd în 1958 circa 4,2 milioane tone anual.

Se prevede peste 15—20 ani o producție mondială de circa 30 milioane tone (sau circa 23 milioane metri cubi).

Este interesant de observat că în 1956 producția mondială de oțel a fost de aproximativ 280 milioane tone sau de circa 36 milioane metri cubi. Trebuie de asemenea remarcat că în domeniile în care materialele plastice pot înlocui metalele neferoase este mai utilă evaluarea comparativă a creşterii producției celor două categorii de materiale luînd ca unități de măsură volumele materialelor produse şi nu greutățile lor. Domeniile de întrebuințare ale produşilor macromoleculari devin din ce în ce mai numeroase ; astfel, este suficient să se menționeze că în ultimii ani se fabrică cîteva mii de tipuri de diferite produse industriale care utilizează ca materie primă compuşi macromoleculari.

Trebuie totuşi menționate şi cîteva din dezavantajele care le prezintă uneori utilizarea produşilor macromoleculari, fapt care limitează extinderea aplicațiilor lor în unele domenii. Astfel, marea majoritate a produşilor macromoleculari organici nu pot fi întrebuințați la temperaturi peste 200°C, datorită instabilității lor termice. Se cunosc totuşi cîteva tipuri de compuşi macromoleculari (compuşi organici ai siliciului, polimeri ai tetrafluoretenei), stabili la temperaturi între 300 şi 350°C.

Pe de altă parte, conductivitatea termică foarte scăzută (circa 0,2—0,6 kcal/m.h. grd. față de 40—45 la oțel şi 330 la Cu) a produşilor macromoleculari organici, avantajoasă atunci cînd se pun probleme de izolare termică, constituie un dezavantaj atunci cînd se pun probleme de transfer caloric.

Produşii macromoleculari au în general coeficienți de dilatare termică ridicați ($25—120 \cdot 10^{-6}$ față de $11 \cdot 10^{-6}$ la oțel), duritate redusă şi prezintă de multe ori fenomene de deformare lentă şi de îmbătrînire.

Aceste dezavantaje pot fi, în parte, reduse printr-o alegere judicioasă a unui anume produs macromolecular, a ingredienților de prelucrare (plastifianți, stabilizatori, materiale de umplutură) şi a procedeului de formare (turnare, presare, injectare, extrudere etc.), adecvat unei anume întrebuințări.

2. CRITERII DE CLASIFICARE A PRODUŞILOR MACROMOLECULARI [1]

Alegerea unui criteriu unic de clasificare a produşilor macromoleculari este foarte dificilă, datorită marii diversități a problemelor ce trebuie luate în considerație.

Printre acestea se pot cita : alegerea materiei prime, tipul reacției aplicate pentru obținerea produsului macromolecular, tipul procesului de prelu-

---

[1] R. Lepsius, *Kunstoffe*, vol. 39 (1949), p. 288. V. V. Korşac, *Chimia combinaţiilor macromoleculare*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Moskva (1950), pp. 335, 428; *id.*, *Uspehi himii*, vol. 21 (1952), p. 11; GOST 5752-51 (1951); D. Costescu, Rev. Chimie, A.S.I.T., vol. IX, nr. 1 (1958), p. 18.

crare mecanică a acestuia, proprietățile fizice, chimice și mecanice la întrebuințare ale produșilor obținuți etc.

Fiecare din aceste categorii de probleme se referă la etape diferite de fabricație, etape care pun probleme tehnologice și economice mult deosebite între ele (ca natură și ca importanță). Găsirea unui criteriu unic de clasificare, suficient de larg pentru a cuprinde toate aceste aspecte diverse, nici nu pare de altfel neapărat necesară.

Pentru clasificarea produșilor macromoleculari se aplică de cele mai multe ori, independent unele de altele, următoarele criterii de sistematizare: *după natura materiei prime* (compuși macromoleculari naturali, compuși macromoleculari naturali modificați, compuși macromoleculari sintetici, poliolefine, polidiene, compuși macromoleculari vinilici, compuși macromoleculari fenolici, cumaronici etc.); *după tipul reacției de sinteză aplicate* (compuși macromoleculari de polimerizare, de policondensare); *după tipul procedeului de prelucrare mecanică utilizat* (produși macromoleculari de turnare, de presare, de extrudere, de injecție, stratificați etc.); *după proprietățile fizico-mecanice* (plastomeri, elastomeri, fibre, adezivi, lacuri etc.); *după comportarea la încălzire* (termoplastice, termoreactive infuzibile); *după forma macromoleculelor* (macromolecule cu structură globulară tridimensională aproximativ sferică, macromolecule cu structură liniară, filiformă); *după simetria așezării unităților structurale elementare* care alcătuiesc macromoleculele (așezare ordonată „cap la cap", „cap la coadă", așezări izotactice, sindiotactice, atactice etc.); *după dimensiunile macromoleculelor* care alcătuiesc faza dispersată în sisteme de dispersii coloide moleculare (*hemicoloizi* [M (greutate moleculară) $< 10^4$, n (grad de polimerizare) <100, l (lungimea catenei) $\sim 10^{-7}$ cm], *mezocoloizi* [$M \sim 10^5$—10^6, $n < 1\,000$, $l \sim 10^{-6}$ cm], *eucoloizi* [$M > 10^6$, $n > 1\,000$, $l \sim 10^{-4}$ cm) etc.

Utilizarea acestor diferite criterii de sistematizare poate fi subordonată condițiilor tehnice impuse produșilor macromoleculari la întrebuințare, de exemplu materiale de construcție în industria de mașini, în industria electrotehnică, în industria chimică sau în industria de confecții vestimentare.

Din acest punct de vedere, criteriul de sistematizare bazat pe proprietățile fizico-mecanice prezintă o deosebită importanță practică și aplicarea lui a dus la clasificarea produșilor macromoleculari în: *plastomeri* (materiale plastice), *elastomeri* (de tipul cauciucului sau de alte tipuri) și produși macromoleculari utilizabili ca *fibre textile* (ceea ce implică un ansamblu de proprietăți fizico-mecanice ce nu poate fi caracterizat numai prin tipul deformației suferite).

În ultimii ani s-au făcut numeroase eforturi pentru a stabili criterii cantitative de clasificare a produșilor macromoleculari în categoriile de mai sus. S-au caracterizat astfel, după criteriile mecanice clasice, tipurile de deformări pe care le pot suferi produșii macromoleculari sub acțiunea forțelor exterioare.

Se reamintește astfel că din acest punct de vedere deformările numite *plastice* nu sînt însoțite de o variație a energiei interne, astfel încît după încetarea acțiunii forței deformația se păstrează (deformare ireversibilă). Acest tip de deformare se datorește deplasării macromoleculelor care constituie corpul solid unele față de altele. Deformările numite *elastice* sînt însoțite — în anumite domenii de valori ale deformării — de o creștere a energiei interne și, în acest caz, la încetarea acțiunii forței exterioare, deformarea dispare — în cea mai mare parte, dar nu întotdeauna complet—practic simultan (deformare

reversibilă). Acest tip de deformare se datorește modificării așezărilor în spațiu ale diferitelor elemente de structură ale macromoleculelor, cît și modificării unora din diferitele tipuri de mișcări de vibrație ale acestora (se pot modifica

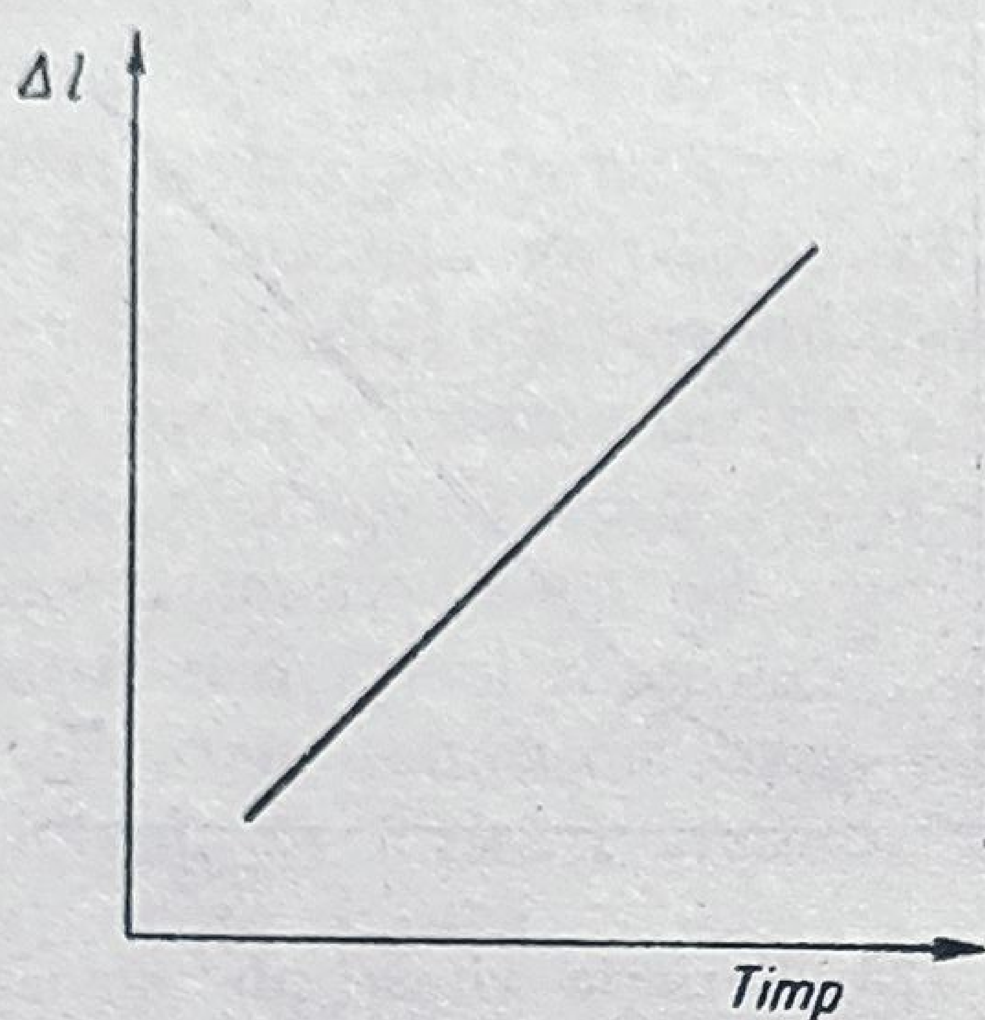


Fig. 125. Variația deformării de alungire plastice cu timpul scurs de la aplicarea forței.

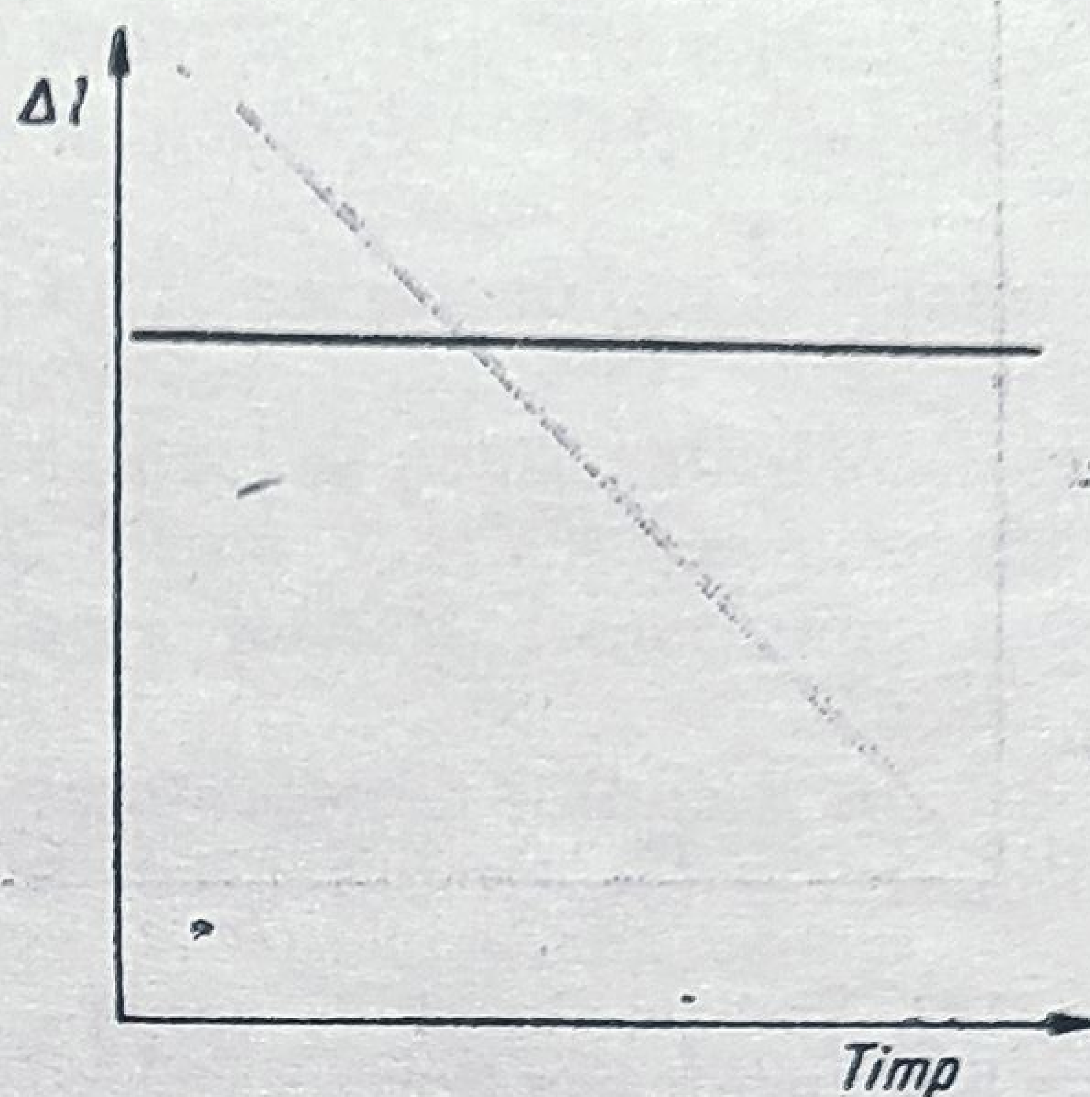


Fig. 126. Variația deformării de alungire elastice cu timpul scurs de la aplicarea forței.

astfel orientarea unora dintre diferitele grupe de atomi ale unei aceleiași macromolecule, unghiurile de valență, distanțele interatomice, mișcările de rotație ale unora din aceste grupe de atomi etc.).

Fenomenele de deformare plastică și deformare elastică sînt foarte bine caracterizate dacă se compară variația valorilor acestor deformații (de alungire : Δl) cu timpul scurs de la aplicarea forței.

Aceste variații sînt reprezentate, în principiu, în graficele din figurile 125 și 126.

Fenomenele de deformare plastică sînt, practic, ireversibile și analoge curgerii vîscoase.

Fenomenele de deformare elastică sînt, în cazul metalelor, practic independente de timp și au — în cazul alungirilor — caracter endoterm, fiind însoțite de o mărire a volumului.

Revenirea la starea inițială — sau aproximativ la starea inițială — este însoțită de o descreștere de volum.

De asemenea, fenomenele de deformare plastică și de deformare elastică sînt tot atît de bine caracterizate de variația vitezei de deformare $\frac{dl}{dt}$ cu forța exterioară aplicată F, așa cum se vede în graficele din figurile 127 și 128 în care s-a reprezentat în principiu fenomenul.

În cazul compușilor care suferă deformări plastice, se constată existența unei valori limită minime a forței exterioare necesare pentru a determina viteze de curgere măsurabile.

În cazul deformărilor elastice (și a lichidelor newtoniene), viteza deformărilor este proporțională cu forța pe întreg domeniul valorilor măsurabile.

În realitate, deformările plastice (ireversibile) sînt însoțite întotdeauna şi de deformări reversibile, astfel încît curba care reprezintă variația deformației

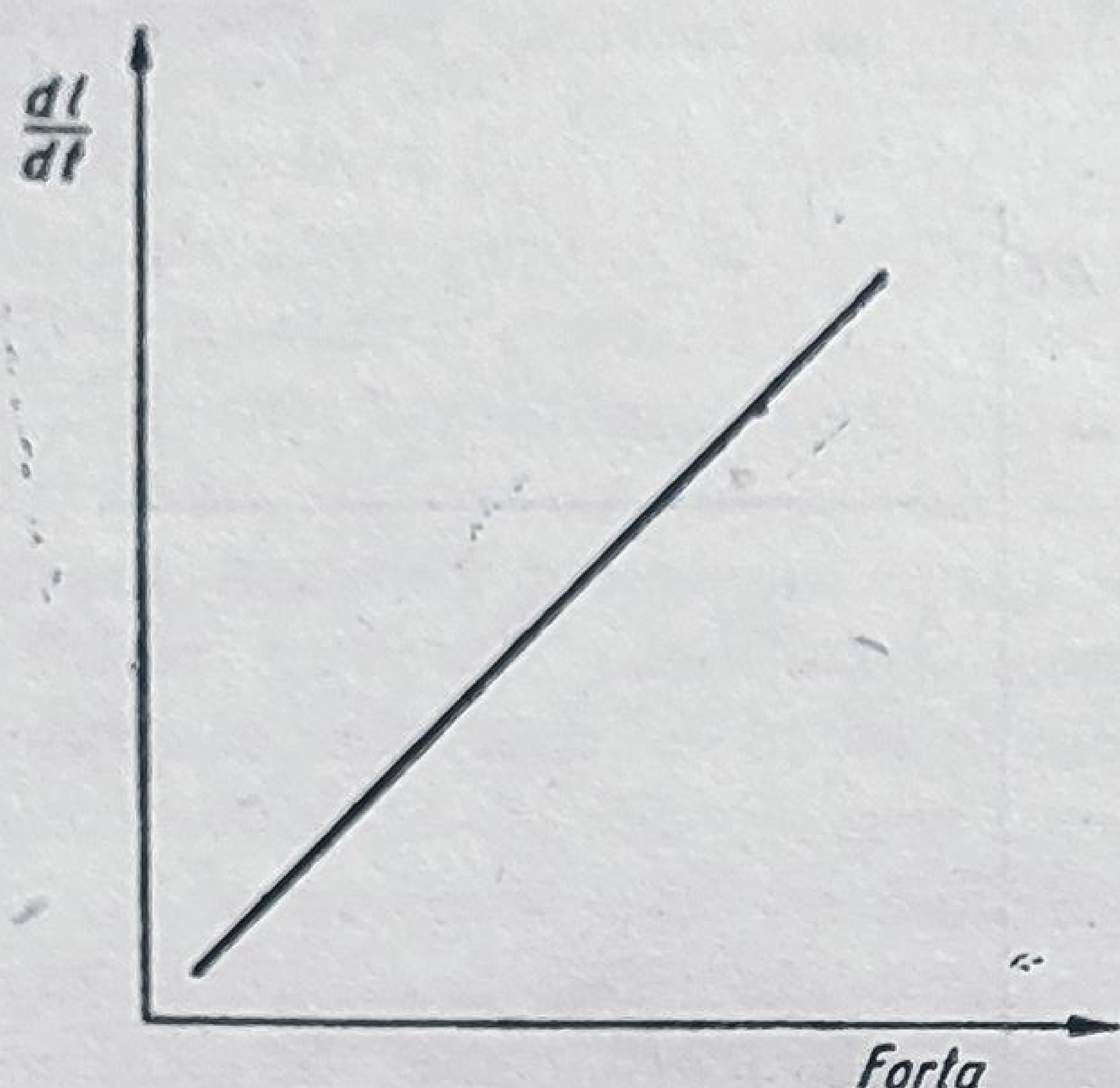


Fig. 127. Variaţia vitezei de curgere a unui lichid newtonian (curgere vîscoasă).

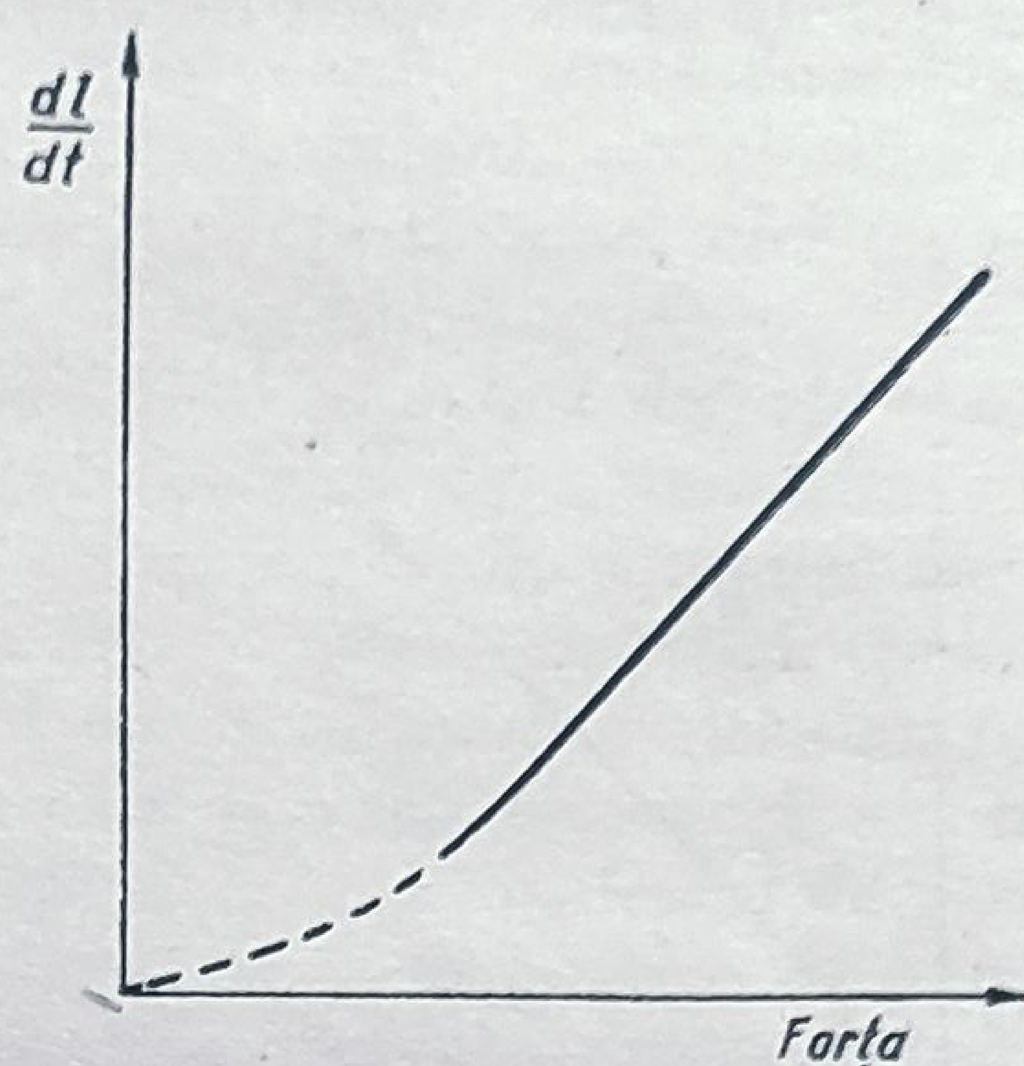


Fig. 128. Variaţia vitezei de deformare plastică cu forţa.

plastice cu timpul de aplicare a unei forțe de tracțiune nu are aspectul ideal din graficul precedent, ci se prezintă ca în figura 129.

Deformarea plastică permanentă este dată de valoarea *b* a ordonatei.

Deformarea elastică pe care o suferă, în anumite intervale de temperatură, compușii de felul cauciucului este de alt tip decît aceea a metalelor citată mai înainte și poate reprezenta alungiri de 25 pînă la 2 000%, pe cînd deformațiile elastice pe care le pot suferi oțelurile și cristalele sînt de ordinul 0,1—1%. Deformarea compușilor de felul cauciucului sînt denumite deformări „înalt elastice". Acest tip de deformări, de alt ordin de mărime, nu urmează legea lui Hook [1] și nu sînt însoțite de o creștere a volumului specific (la întindere). Ele sînt însoțite de un efect exoterm, și nu endoterm ca la deformarea oțelurilor.

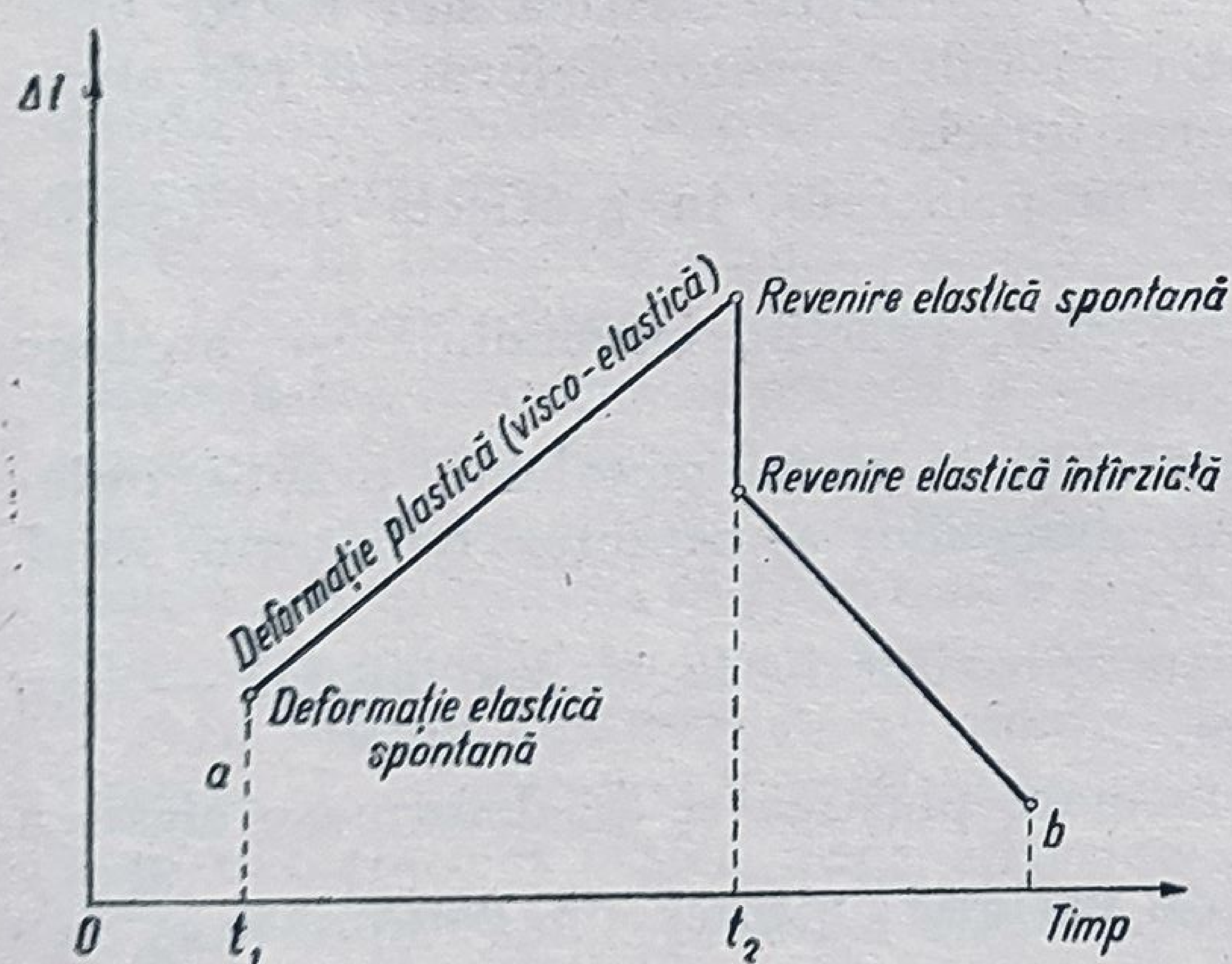


Fig. 129. Variaţia deformărilor plastice în timp.

Aceste caracteristici se datoresc faptului că deformațiile înalt elastice sînt determinate de variația energiei cinetice.

---

[1] Se reaminteşte că legea lui Hook stabileşte următoarea relaţie între deformarea elastică la alungire Δl şi forţa de tracţiune F: $\frac{\Delta l}{l} = \frac{F}{E}$, în care l este lungimea iniţială a epruvetei studiate şi E modulul de elasticitate (constantă caracteristică fiecărui material). Din punct de vedere fizic, modulul de elasticitate reprezintă forţa de tracţiune care trebuie aplicată unui corp pentru a-i dubla lungimea ($E = \frac{F \cdot l}{\Delta l}$, în care $\Delta l = l$) printr-o deformare elastică.

În realitate, deformările plastice (ireversibile) sînt însoțite întotdeauna și de deformări reversibile, astfel încît curba care reprezintă variația deformației

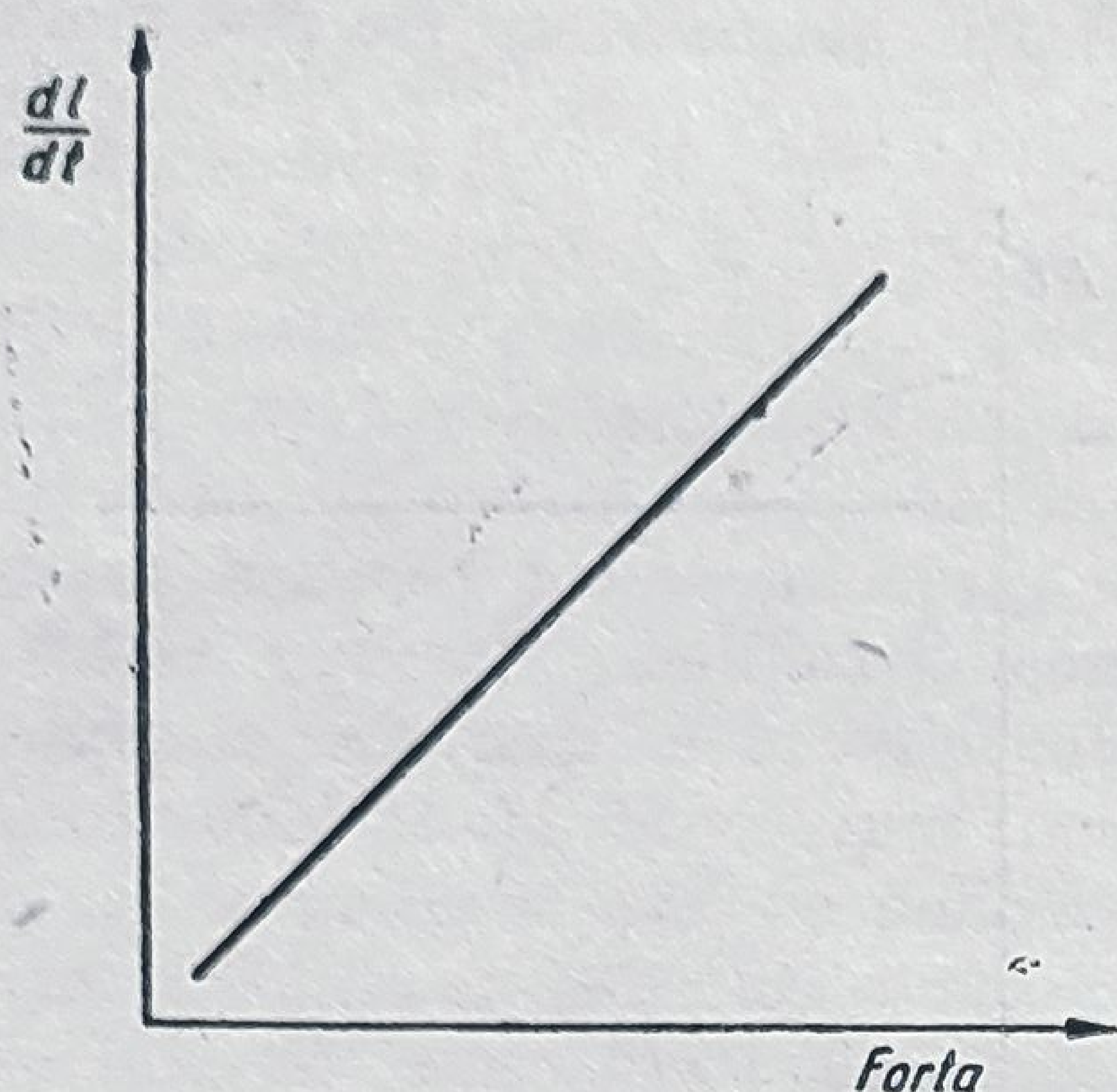


Fig. 127. Variaţia vitezei de curgere a unui lichid newtonian (curgere vîscoasă).

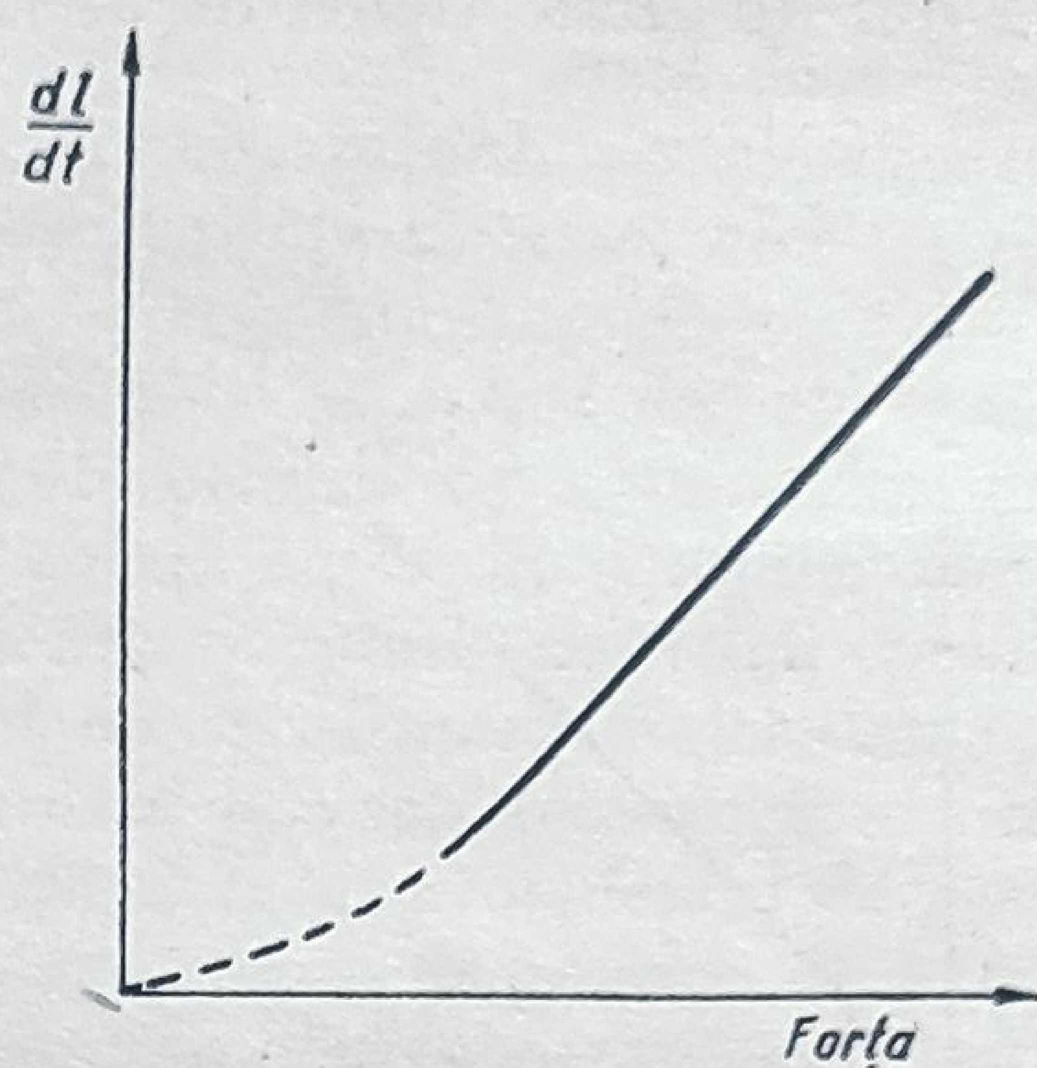


Fig. 128. Variaţia vitezei de deformare plastică cu forța.

plastice cu timpul de aplicare a unei forțe de tracțiune nu are aspectul ideal din graficul precedent, ci se prezintă ca în figura 129.

Deformarea plastică permanentă este dată de valoarea *b* a ordonatei.

Deformarea elastică pe care o suferă, în anumite intervale de temperatură, compușii de felul cauciucului este de alt tip decît aceea a metalelor citată mai înainte și poate reprezenta alungiri de 25 pînă la 2 000%, pe cînd deformațiile elastice pe care le pot suferi oțelurile și cristalele sînt de ordinul 0,1—1%. Deformarea compușilor de felul cauciucului sînt denumite deformări „înalt elastice". Acest tip de deformări, de alt ordin de mărime, nu urmează legea lui Hook [1] și nu sînt însoțite de o creștere a volumului specific (la întindere). Ele sînt însoțite de un efect exoterm, și nu endoterm ca la deformarea oțelurilor.

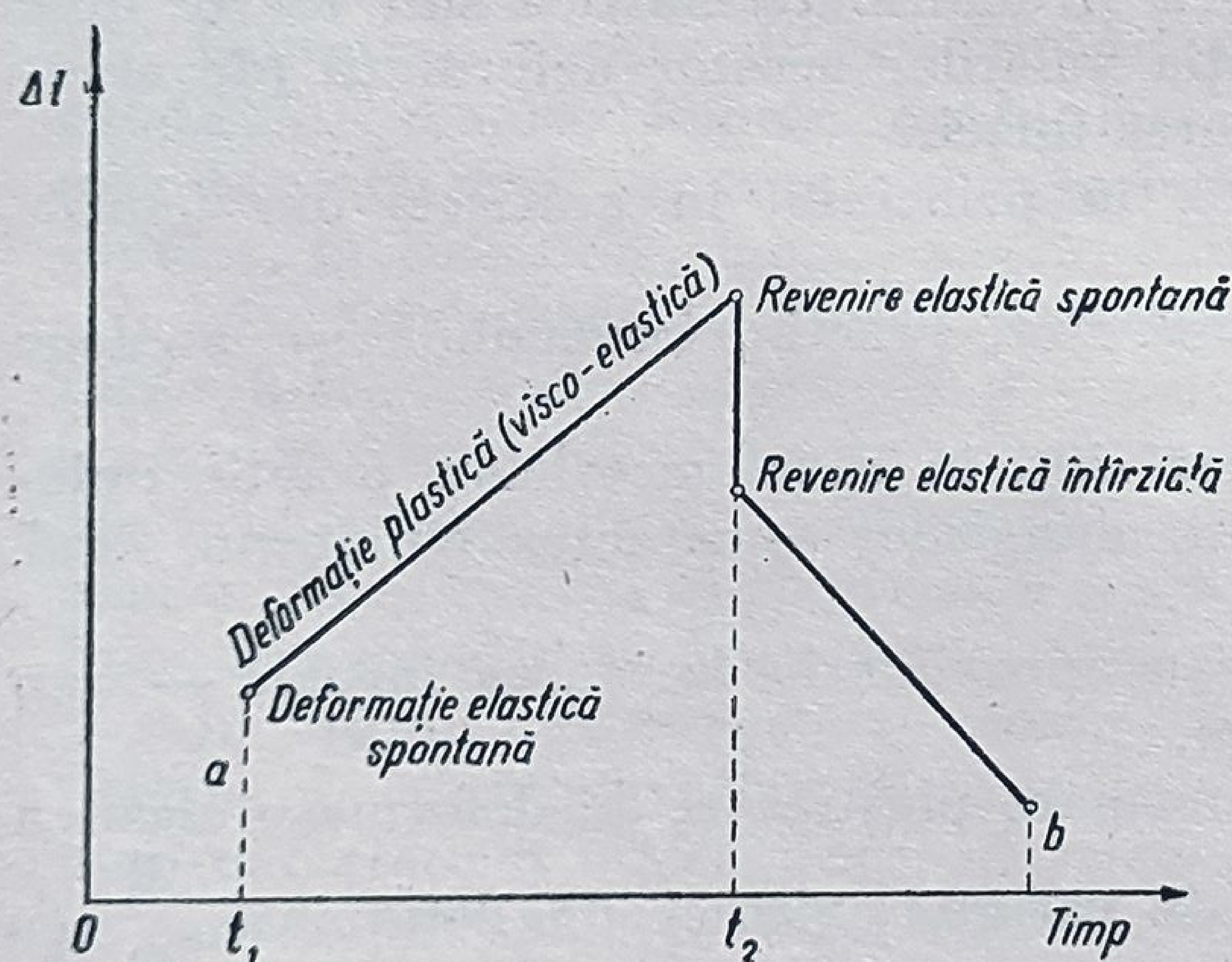


Fig. 129. Variaţia deformărilor plastice în timp.

Aceste caracteristici se datoresc faptului că deformațiile înalt elastice sînt determinate de variația energiei cinetice.

[1] Se reamintește că legea lui Hook stabilește următoarea relație între deformarea elastică la alungire Δl și forța de tracțiune F: $\frac{\Delta l}{l} = \frac{F}{E}$, în care l este lungimea inițială a epruvetei studiate și E modulul de elasticitate (constantă caracteristică fiecărui material). Din punct de vedere fizic, modulul de elasticitate reprezintă forța de tracțiune care trebuie aplicată unui corp pentru a-i dubla lungimea ($E = \frac{F \cdot l}{\Delta l}$, în care $\Delta l = l$) printr-o deformare elastică.

Macromoleculele cu proprietăți înalte elastice au o mare mobilitate internă, determinată de marele număr de mișcări de rotație posibile ale unităților structurale, mișcări care conferă multe grade de libertate.

Așezarea cea mai probabilă, din punct de vedere termodinamic, a catenei macromoleculare în absența unei forțe de tracțiune exterioare este o așezare neregulată, încolăcită, determinînd o stare amorfă. În stare alungită această conformație tinde să se apropie de cea liniară mai ordonată (parțial cristalină) și mai puțin probabilă termodinamic.

Din această cauză apare o forță care tinde să restabilească conformația cea mai probabilă termodinamic.

Pentru o anume distanță între capetele catenei se poate calcula cu ajutorul teoriei probabilităților repartiția diverselor forme spațiale posibile ale unei macromolecule dacă se cunosc *lungimea* unei unități structurale, *numărul* acestor unități și *unghiurile* de valență.

Pentru o anume clasă de compuși se poate astfel stabili o relație între numărul de unități structurale (sau gradul de polimerizare) și modulul de elasticitate înaltă.

Comportarea aceasta sub acțiunea forțelor exterioare este funcție de starea de agregare caracteristică fiecărui compus macromolecular (stare care determină ordinea de mărime a viscozității și care este legată de existența unei anizotropii). Caracterizarea stărilor lichide sau solide se face curent, așa cum este bine cunoscut, prin referire la acțiunea gravitației ca forță exterioară, considerîndu-se, prin convenție, drept solizi, la o anumită temperatură, compușii avînd viscozități de ordinul 10^{13}—10^{16} poise. Caracterul convențional al acestui criteriu de referință reiese din faptul că viscozitatea cauciucului este de ordinul 10^{6} poise (deci mult sub valoarea convențional admisă).

Compușii macromoleculari pot constitui soluții solide în care pot avea loc fenomene de orientare parțială.

Temperaturile de trecere de la o stare de agregare la alta variază, printre altele, pentru fiecare clasă de compuși macromoleculari, cu greutatea lor moleculară așa cum se vede în schema de principiu din figura 130.

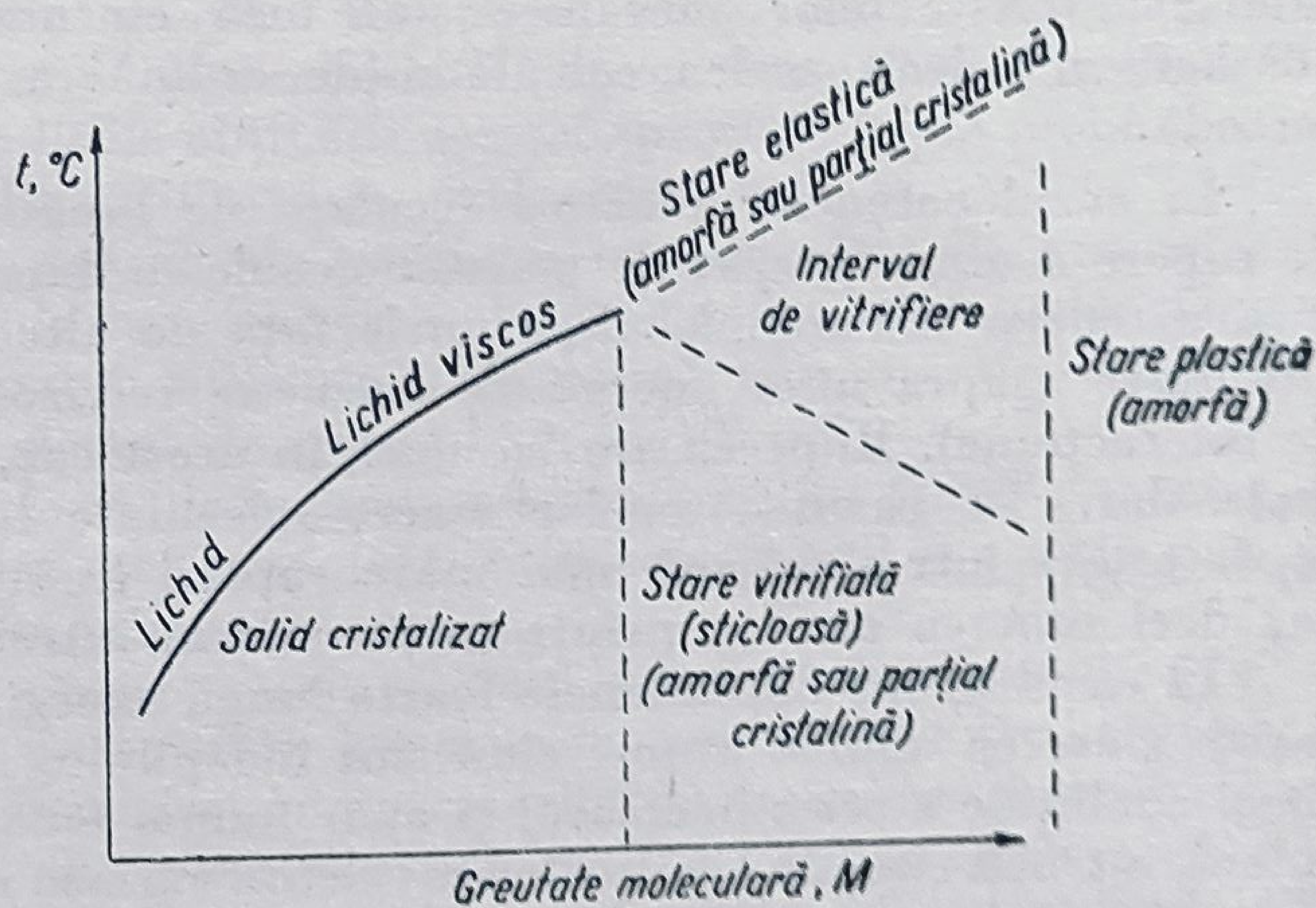


Fig. 130. Schimbările de stare cu temperatura și cu greutatea moleculară.

În cazul compușilor macromoleculari, au loc, pe lîngă deformațiile de tip elastic, și fenomene de curgere, care pot determina deformări vîsco-elastice (plastice) indicate într-o anume zonă din graficul precedent.

Schimbările acestea ale stărilor de fază cît și variațiile proprietăților mecanice care le însoțesc sînt funcție de variația „energiei de coeziune" caracteristică fiecărui tip de compus macromolecular.

Energia de „rupere" este funcție de suma forțelor de acțiune intermoleculară (forțe de ordinul 0,5—6 kcal/mol) și de energia legăturilor covalente interatomice (în general între 50 și 100 kcal). Nu se cunosc însă relații care să reprezinte cantitativ această funcție.

Energia de coeziune se poate deduce cunoscînd valorile căldurilor de sublimare, constantele Van der Waals sau din datele caracteristice fenomenelor de imbibiție în lichide organice cu energie de coeziune cunoscută [1].

Valoarea forțelor de interacțiune moleculară este determinată, pe de o parte, de natura și numărul grupelor de atomi între care acestea se exercită și, în special, de caracterul mai mult sau mai puțin polar al acestor grupe și, pe de altă parte, de factorii geometrici. Acești factori determină deosebiri importante între proprietățile combinațiilor macromoleculare de formă globulară (aproximativ sferică) și proprietățile combinațiilor macromoleculare de formă liniară.

În cazul compușilor macromoleculari, datorită numărului foarte mare de grupe de atomi între care se exercită astfel de forțe de interacțiune, rezultă o valoare mult mai mare pentru energiile de legătură intermoleculare, decît în cazul moleculelor cu greutăți moleculare obișnuite și de asemenea mai mare — datorită însumării lor — chiar decît energia legăturilor covalente [2].

Energia de coeziune se poate calcula cu aproximație pe baza unor ipoteze de simplificare cu ajutorul unor relații între energia potențială a particulelor între care se exercită acțiunile și distanța dintre acestea. Se poate deduce în felul acesta rezistența mecanică maximă teoretic posibilă. Valorile experimentale ale rezistențelor mecanice sînt însă cu mult mai mici (de ordinul a 10^3 kgf/cm^2) decît acelea calculate (de ordinul a 10^5 kgf/cm^2) prin această metodă.

În cazul catenelor macromoleculare de lungimi relativ mici, fenomenul de rupere a unui agregat de macromolecule se datorește mai cu seamă deplasării catenelor macromoleculare unele față de altele (forța de tracțiune exercitîndu-se asupra unor energii de coeziune reduse datorită suprafețelor mici de interacțiune). Ruperea are loc deci, în acest caz, printr-un mecanism intermolecular. În cazul catenelor macromoleculare lungi, fenomenul de rupere se datorește într-o măsură mai mare ruperii legăturilor covalente, în acest caz deci ruperea are loc printr-un mecanism intramolecular.

În cazul unora din catenele foarte lungi, energia de coeziune poate deveni foarte mare (și anume atunci cînd sînt îndeplinite atît condițiile de polaritate cît și condițiile sterice necesare) și apar numai fenomene de rupere intramoleculară, întrucît energia legăturilor covalente variază mult mai puțin cu lungimea moleculelor decît energia legăturilor intermoleculare.

---

[1] G. Gee, Trans. Faraday Soc., vol. 38 (1942), p. 418.

[2] Unele macromolecule pot avea lungimi de ordinul a cîteva mii de angströmi, pentru diametre de ordinul a 5—7 Å, și deci suprafețe de interacțiune foarte mari. De remarcat faptul că lungimea unor macromolecule este de ordinul de mărime al dimensiunilor vizibile la microscop, pe cînd diametrul are dimensiuni submicroscopice.

Deşi în principiu ar trebui să existe o relaţie cantitativă de proporţionalitate între rezistenţa la tracţiune, energia de coeziune şi gradul de polimerizare pentru fiecare tip de catenă macromoleculară, nu s-a putut stabili o astfel de relaţie datorită dificultăţilor de evaluare a influenţei factorilor sterici legaţi de aşezările reale dezordonate ale macromoleculelor în spaţiu.

Totuşi, în marea majoritate a cazurilor, se observă o creştere a rezistenţei la tracţiune cu gradul de polimerizare, pînă la atingerea unui palier.

Valorile energiilor de interacţiune între grupe de atomi, mai mult sau mai puţin polare, care fac parte dintr-o macromoleculă au putut fi deduse [1] pe baza ipotezelor menţionate mai înainte.

Astfel, pentru energia de interacţiune între grupe s-au găsit următoarele valori: între grupe $-CH_3$, circa 1—7 kcal/mol; între grupe $-CH_2-$, circa 1 kcal/mol; între grupe $-OH$, circa 5—6 kcal/mol; între grupe $-CO-NH_2$, circa 16 kcal/mol etc.

Pentru energiile de interacţiune moleculare, valorile s-au raportat, pentru a putea fi comparate, la o anumită lungime de catenă (de obicei 5 Å), iar calculul lor s-a făcut pe baza unei ipoteze în care se admite o anumită cifră de coordinaţie între macromoleculele luate în consideraţie (de obicei 4). S-au stabilit astfel următoarele energii de interacţiune — pentru o lungime de 5 Å a catenei— pentru următoarele combinaţii macromoleculare: politene 1 kcal, polibutadienă 1,1 kcal, poliizopren 1,3 kcal, polistiren 4 kcal, poliamide 5,8 kcal, celuloză 6,2 kcal.

Trebuie subliniat că diferenţele mari între rezistenţele la tracţiune determinate experimental şi acelea calculate pe baza energiilor de coeziune se datoresc şi faptului că valorile experimentale sînt funcţiuni, puţin cunoscute, de factori „dimensionali“ legaţi de forma şi dimensiunile epruvetei utilizate la determinare şi, de asemenea, de condiţiile obţinerii acestei epruvete (tipul prelucrării mecanice, natura ingredientelor utilizate la prelucrare etc).

Corelînd valorile acestor energii de coeziune cu proprietăţile mecanice necesare în diferitele domenii de întrebuinţare ale produşilor macromoleculari, se constată că aceste valori pot fi utilizate — în primă aproximaţie — drept un criteriu semicantitativ şi destul de general de clasificare.

Se pot grupa astfel în aceleaşi clase produşi cu proprietăţi fizico-mecanice şi cu proprietăţi de utilizare cît mai apropiate, ceea ce este util şi pentru problemele tehnico-economice ale fabricaţiei lor.

În clasificarea bazată pe acest criteriu se mai pot introduce simultan şi criteriile bazate pe celelalte proprietăţi importante pentru utilizări tehnice (de exemplu comportarea la încălzire, temperaturile de înmuiere şi de vitrifiere, modulul de elasticitate, alungirea specifică etc.), indicîndu-se în acelaşi timp caracteristicile structurale care corespund mai frecvent (dar nu întotdeauna) acestor proprietăţi.

Sistemul acesta de clasificare are avantajul de a fi foarte strîns legat de necesităţile practice şi dezavantajul de a fi prea general.

---

[1] E. Barg, *loc. cit.*; H. Mark, *Chimia polimerilor înalţi*, vol. II, Interscience, New-York (1959), p. 143.

Tipuri de produși		Energie de coeziune pe unitate structurală de 5 Å cu cifră de coordinație 4	Modul de elasticitate E, kgf/cm^2	t caracteristice, temperaturi de vitrifiere la elastomeri și la plastomeri și temperaturi de topire la fibre, °C
Elastomeri	Cauciuco-plaste	< 2 kcal	$<10^2$ (oțel 10^6)	Cauciuc natural, temperatură de vitrifiere 70—80 poliizopren sintetic —70
	Elasto-plaste	< 2 kcal	$> 10^2 — < 10^4$	Poliizobutenă temperatura de vitrifiere 70 clorură de polivinilidén — 17
Plastomeri	Termo-plastici	2—5 kcal	$> 10^4$	temperatura de vitrifiere clorură de polivinil + 70 acetat de polivinil + 30 polistiren + 80 poliamide + 40—50
	Termo-reactivi (infuzibili după încălzire)	25 kcal		
Fibre textile		> 5 kcal	$10^4 \sim 10^5$	temperatura de topire poliamide 200—250 poliuretan 120—190 etil-celuloză + 40

[1] Valorile din această tabelă au un caracter orientativ general.

Tipuri de produși		Energie de coeziune pe unitate structurală de 5 Å cu cifră de coordinație 4	Modul de elasticitate E, kgf/cm²	*t* caracteristice, temperaturi de vitrifiere la elastomeri și la plastomeri și temperaturi de topire la fibre, °C
Elastomeri	Cauciuco-plaste	< 2 kcal	$<10^2$ (oțel 10^6)	Cauciuc natural, temperatură de vitrifiere 70—80 poliizopren sintetic —70
	Elasto-plaste	< 2 kcal	$> 10^2 — < 10^4$	Poliizobutenă temperatura de vitrifiere 70 clorură de polivini-liden — 17
Plastomeri	Termo-plastici	2—5 kcal	$> 10^4$	temperatura de vitrifiere clorură de polivinil + 70 acetat de polivinil + 30 polistiren + 80 poliamide + 40—50
	Termo-reactivi (infuzibili după încălzire)	25 kcal		
Fibre textile		> 5 kcal	$10^4 \sim 10^5$	temperatura de topire poliamide 200—250 poliuretan 120—190 etil-celuloză + 40

[1] Valorile din această tabelă au un caracter orientativ general.

Principalele tipuri structurale	Rezistenţa la tracţiune, kgf/cm^2	Observaţii
Catene lungi, grupe puţin polare, proporţia fazei cristaline poate atinge 45%. De ex. poliizopren, polibutadienă, copolimerii lor cu deriv. vinilici, policloropren, poliuretani	Cauciuc natural 30 vulcanizat 250—300 cauciuc sintetic 200—300	Extensibilitate 25—2 000%. Viteză de relaxare mare (mare mobilitate internă)
Tiocoli poliacrilaţi poliizobutenă	Poliizobutenă 40	Viteză de relaxare mică
Polimeri înalţi ca : — polistiren — politenă — polimetacrilaţi — policondensate ca, de ex. : — poliesteri	Polistiren 600 Politenă 130—170	Extensibilitate sub 25%. Propr. elastice între anumite domenii de temperatură
Policondensate ca, de ex. : — fenoplaste şi aminoplaste unii poliesteri	Bachelită 600—900 Poliesteri gliceroftalici 350	
Structuri orientate parţial cristaline — celuloză. (M 100 000—500 000) — poliamide (M 8 000—25 000) — policarbonaţi — poliesteri — poliuretani	Acetat de celuloză 300—700 nylon 4 000 poliamide 6 000	

În stadiul actual al dezvoltării excepțional de rapide a lucrărilor în acest domeniu (s-au publicat date de laborator pentru sute de produși macromoleculari), criteriul de clasificare a proprietăților fizico-mecanice permite o selecționare a produșilor de importanță practică. O astfel de clasificare este dată în tabela 50.

Alte criterii de clasificare. O deosebită importanță prezintă sistemul de clasificare propus de V. Korșak [1], bazat pe caracteristicile structurale ale catenei principale și pe numărul, natura și poziția substituenților. Aplicarea acestui criteriu de clasificare duce la o schemă de tipul următor:

- **Compuși macromoleculari**
  - **Homocatenari**
    - — Carbocatenari
      - catene saturate: politene, poliolefine $(-CH_2-CH_2-CH_2-)$
      - Catene nesaturate: polidiene $(-CH_2-CH{=}CH-CH_2-CH_2-CH{=}{=}CH-CH_2-)$
      - Catene cu cicluri: polistireni $(-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-)$; policicloolefine
      - Catene cu grupe funcționale:
        - clorură de polivinil $(-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_2-\underset{Cl}{CH}-)$
        - poliacetat de vinil $(-CH_2-\underset{O-CO-R}{CH}-CH_2-\underset{O-CO-R}{CH}-CH_2-)$
    - — Sulfo-catenare: —S—S—S—
    - — Seleno-catenare: —Se—Se—Se—
    - — Fosforo-catenare $(P_4)_n$ modificări alotropice ale fosforului de tipul fosforului negru.
  - **Heterocatenari**
    - — Catene cu legături:
      - — C—O— polieteri de tipul $(-CH_2-O-CH_2-O-CH_2-)$ (polioximetilene) și poliesteri $-(CH_2)_x-\underset{\|O}{C}-O-(CH_2)_2-\underset{\|O}{C}-O-$
      - —bachelite (v. p. 443).
      - $-\overset{|}{C}-\underset{|}{N}-$: poliamide: (ex. nylon) $-HN-(CH_2)_x-NH-\underset{\|O}{C}-(CH_2)_y-\underset{\|O}{C}-$
      - —C—S: polisulfuri $(-S_4-CH_2-CH_2-S_4-)$ (tiocoli)
      - — Si—O—: polisiloxani: $-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-\underset{R}{\overset{R}{Si}}-O-$

[1] V. Korșak, *Contribuție la sistematica combinațiilor macromoleculare*, Anal. Rom.-Sov. (2), 31 (1954).

Acest criteriu de clasificare poate fi cuplat cu acela al tipului reacţiilor de sinteză aplicate (polimerizare de diverse tipuri şi policondensare) astfel încît rezultă un sistem de clasificare de mare utilitate din punct de vedere chimic şi preparativ şi, de asemenea, din punct de vedere didactic.

3. PROPRIETĂŢI FIZICE ŞI CHIMICE CARACTERISTICE COMPUŞILOR MACROMOLECULARI [1]

Proprietăţile impuse de utilizările tehnice ale produşilor macromoleculari sînt funcţie de un mare număr de factori şi au intervale de valori optime interdependente.

Printre acestea se pot enumera: *comportarea la încălzire* (caracterizată prin temperaturile care determină schimbări în starea lor de agregare, de exemplu treceri de la structura anizotropă la structura izotropă, de la starea parţial sau total amorfă („starea sticloasă" stare de soluţie solidă) la stare parţial sau total cristalizată etc., *solubilitatea*, *capacitatea de imbibiţie* („umflare"), *proprietăţi caracteristice dispersiilor coloide* (viteze de difuzie mici, variaţii neregulate ale viscozităţii cu temperatura, coagulare, peptizare etc.), plurimolecularitate (sau „polidispersie"), *proprietăţi mecanice*, *electrice* şi *optice* caracteristice etc.

În ceea ce priveşte proprietăţile chimice ale macromoleculelor, mai frecvent sînt studiate stabilitatea chimică la diferite temperaturi şi posibilităţile de realizare a unor reacţii de substituţie în catena macromoleculară a unor anume grupe funcţionale care ar putea conferi compusului proprietăţi interesante (macromolecule „grefate").

Stabilitatea chimică la diverse temperaturi este desigur funcţie de viteza reacţiilor de descompunere termică (reacţii de cracare, de polimerizare şi de depolimerizare, de policondensare şi de depolicondensare, de eliminare a unor grupe de atomi etc.).

Schimbările stării de fază caracteristice fiecărui tip de compus macromolecular au o deosebită importanţă tehnică.

Numai în puţine cazuri (atunci cînd compuşii macromoleculari au în cea mai mare parte o structură cristalină), intervalul de temperatură în care are loc trecerea de la starea solidă (anizotropă) la starea lichidă (izotropă) este suficient de îngust (circa 0,01°C) pentru a fi asimilat unui punct de topire în domeniul de temperatură, în care are loc o schimbare bruscă a proprietăţilor fizice (volum specific, căldură specifică, coeficient de dilataţie cubică, indice de refracţie).

Temperatura aceasta, mai mult sau mai puţin netă, este denumită în mod mai general temperatură de tranziţie de ordinul I (t_1).

---

[1] H. Mark, E. Veiney, *Progrese în ştiinţa coloizilor*, Interscience, New-York (1950); A. Miller, *Teoria soluţiilor polimerilor înalţi*, Oxford (1948); G. Gee, Proceeding of Chem. Soc. (1957), p. 141; Symposium Discuss, Trans. Faraday (1958), p. 25.

Fenomenul este reprezentat în graficele clasice din figura 131.

Compuşii macromoleculari prezintă la anumite temperaturi mai joase decît temperatura de tranziţie de ordinul I (t_1), o schimbare a proprietăţilor

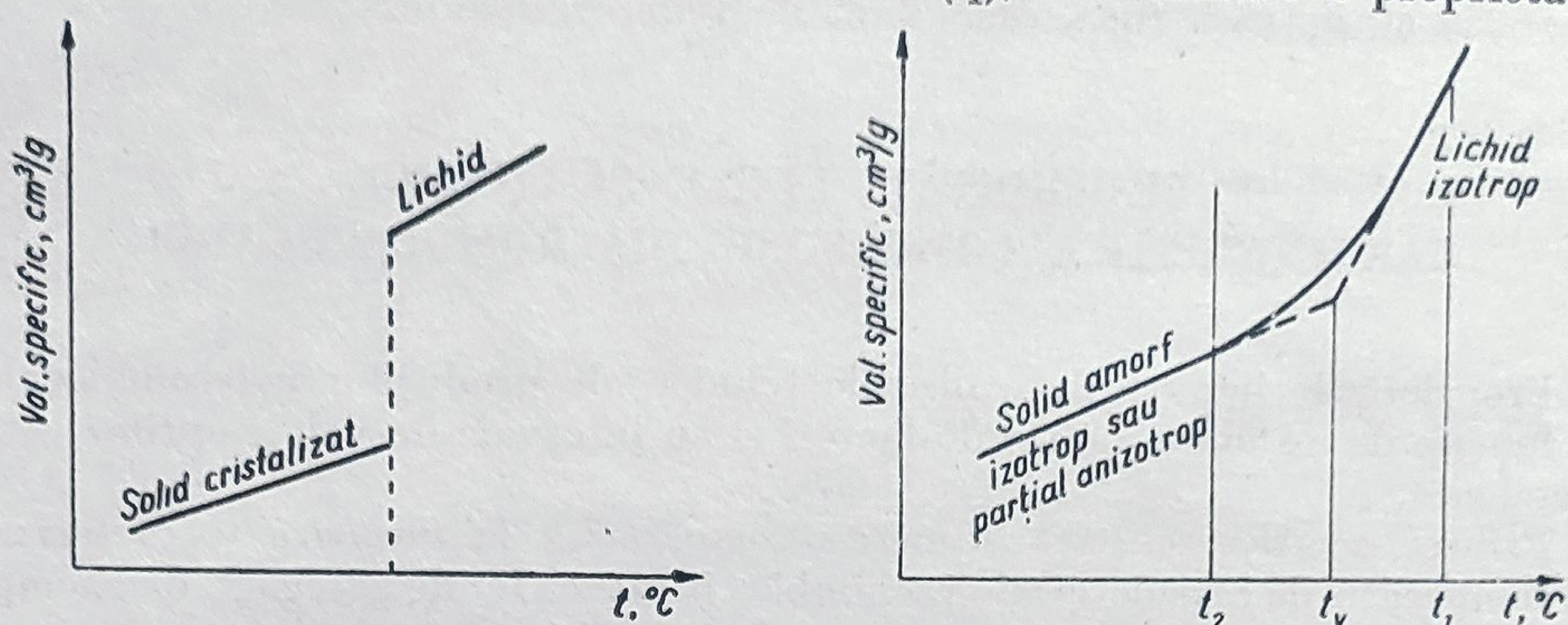


Fig. 131. Variaţia volumului specific cu temperatura pentru combinaţii cristalizate şi pentru combinaţii amorfe.

fizice care se manifestă printr-o schimbare a pantei curbei ce reprezintă variaţia proprietăţilor fizice cu temperatura. Acest punct corespunde unei temperaturi de tranziţie denumită de ordinul II (t_2).

Fenomenele acestea se datoresc faptului că sub temperaturile de tranziţie de ordinul I (t_1), nu mai sînt posibile mişcările macrobrowniene (de translaţie şi rotaţie a moleculelor), dar rămîn posibile mişcările microbrowniene (rotaţia elementelor de structură ale moleculelor unele faţă de altele), care încetează şi ele la temperaturi mai joase, denumite temperaturi de tranziţie de ordinul II.

Sub temperaturile t_2, substanţa este rigidă, casantă, peste temperaturile t_1 substanţa este fluidă; în intervalul dintre aceste temperaturi (interval de vitrifiere) substanţa poate suferi deformări mai mult sau mai puţin elastice sub acţiunea forţelor exterioare.

Intersecţia prelungirilor celor două drepte cu pantă diferită corespunde unei temperaturi denumite temperatură de vitrifiere.

Temperaturile care determină intervalul de vitrifiere cresc în aceeaşi serie de polimeri omologi cu gradul de polimerizare pînă la atingerea unui palier; astfel, pentru poliizobutene acest palier este atins la un grad de polimerizare de circa 300.

Unii compuşi macromoleculari pot căpăta, într-un interval larg de temperaturi, într-o proporţie mai mare sau mai mică, o structură cristalină. Variaţia vitezei de cristalizare cu temperatura prezintă un maximum la temperaturi caracteristice fiecărui tip de macromolecule (de exemplu, cauciucul natural cristalizează în intervalul de temperatură —50°...+ 15°C, dar viteza de cristalizare este maximă la —25°C).

Pe de altă parte, în cazul combinaţiilor macromoleculare, variaţii mici de temperatură pot determina variaţii foarte mari de viscozitate.

Viteza de formare a centrelor cristaline (viteza care determină orientarea moleculelor într-o anumită ordine caracteristică unei reţele cristaline) poate fi, în anumite condiţii, mai mică decît viteza de creştere a viscozităţii (viteza de solidificare).

În acest caz se formează o stare stabilă amorfă datorită împiedicării migrării moleculelor către centrele de cristalizare.

În principiu, acest fenomen ar putea fi reprezentat prin graficul din figura 132.

Schimbarea raportului dintre viteza de cristalizare și viteza de solidificare se poate datori însă și prezenței unor substanțe introduse în acest scop.

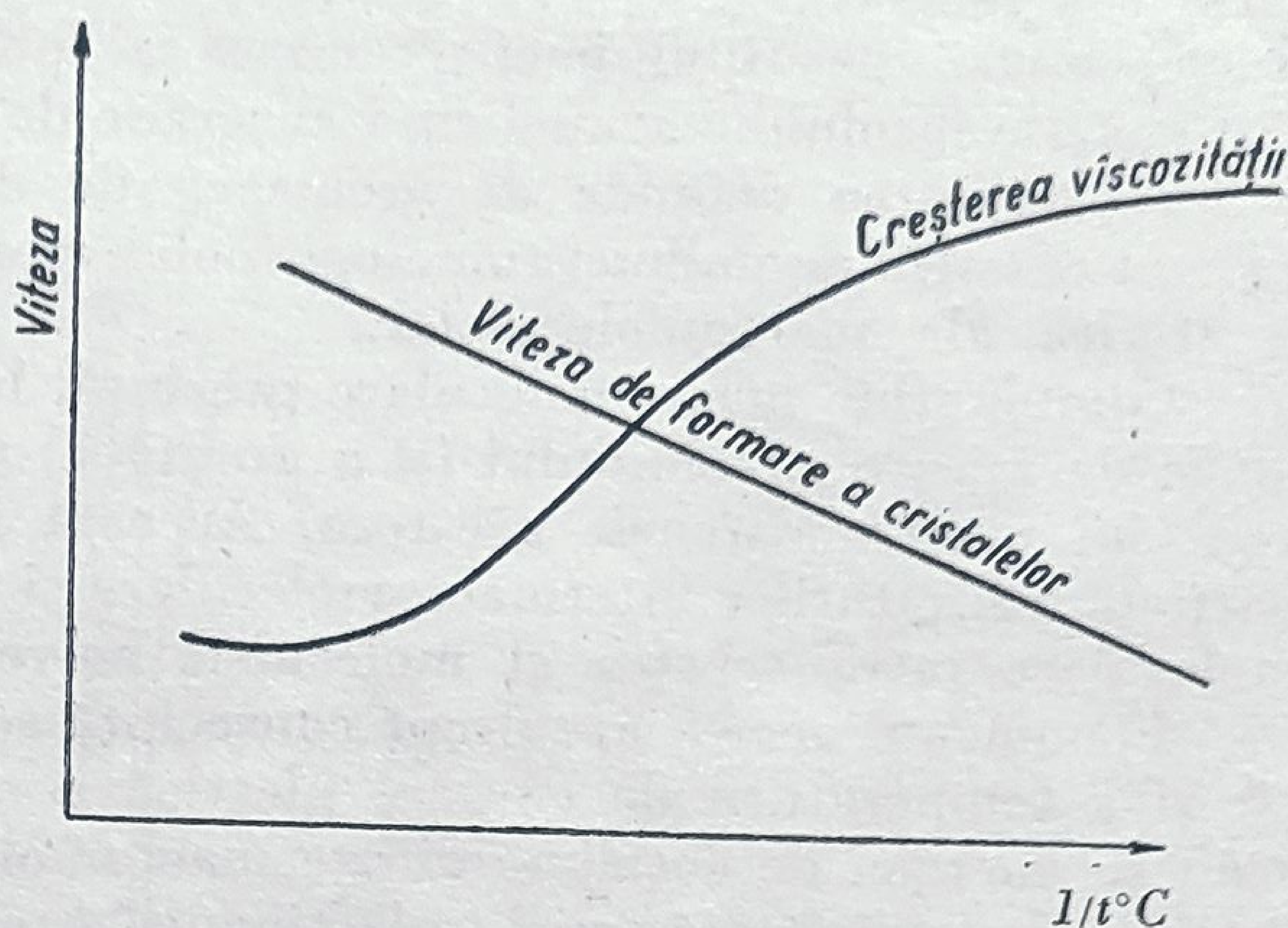


Fig. 132. Variația vitezelor de formare a cristalelor și de creștere a viscozității cu inversul temperaturii.

În condițiile de apariție a stării sticloase (soluție solidă) se poate produce o anizotropie parțială a substanței, tocmai datorită acestor fenomene. Această anizotropie poate deveni uneori analogă anizotropiei cristalelor prin aplicarea unei forțe mecanice exterioare (de întindere) în cursul perioadei de creștere a viscozității („orientare mecanică“) sau în cazul combinațiilor avînd grupe polare prin aplicarea unui cîmp electric. Procedeul de „orientare mecanică“ și-a găsit frecvent aplicația în industria de prelucrare a produșilor macromoleculari.

În general, industrial se utilizează acei produși macromoleculari care pot suferi deformații permanente la temperaturi mai joase decît temperatura descompunerii lor termice și la presiuni realizabile, economic, în mașinile de prelucrare mecanică.

Prelucrarea mecanică a produșilor macromoleculari cuprinde o mare diversitate de probleme specifice: „orientare mecanică“, plastifiere, fenomene de relaxare, depolimerizare mecanică, acțiunea materialelor de umplutură asupra structurilor de fază și asupra proprietăților mecanice, acțiunea temperaturii, eficacitatea stabilizatorilor, colorare, probleme specifice diferitelor procedee de formare (turnare, presare, extrudere, injecție, suflare, sudare, așchiere etc.), prepararea latexurilor artificiale etc. Aceste probleme nu fac obiectul acestui curs [1].

a. Solubilitatea compușilor macromoleculari [2]. Imbibiție

Formarea de soluții „adevărate“ (soluții în care dispersia solut-solvent are loc la scară moleculară) este funcție de raportul dintre energiile de coeziune ale macromoleculelor și ale moleculelor solventului [3].

---

[1] R. Mihail, N. Goldenberg, *Prelucrarea materialelor plastice*, Editura tehnică, București (1959).

[2] Hildebrandt, *Solubilitatea neelectroliților*, Reinhold, New-York (1950); A. Miller, *Teoria soluțiilor polimerilor înalți*, Oxford (1948).

[3] H. Spurlin, J. Polymer Sci., vol. 3 (1948), p. 714; H. Stuart, *Fizica polimerilor înalți*, Springer, Berlin (1952).

În acest caz se formează o stare stabilă amorfă datorită împiedicării migrării moleculelor către centrele de cristalizare.

În principiu, acest fenomen ar putea fi reprezentat prin graficul din figura 132.

Schimbarea raportului dintre viteza de cristalizare și viteza de solidificare se poate datori însă și prezenței unor substanțe introduse în acest scop.

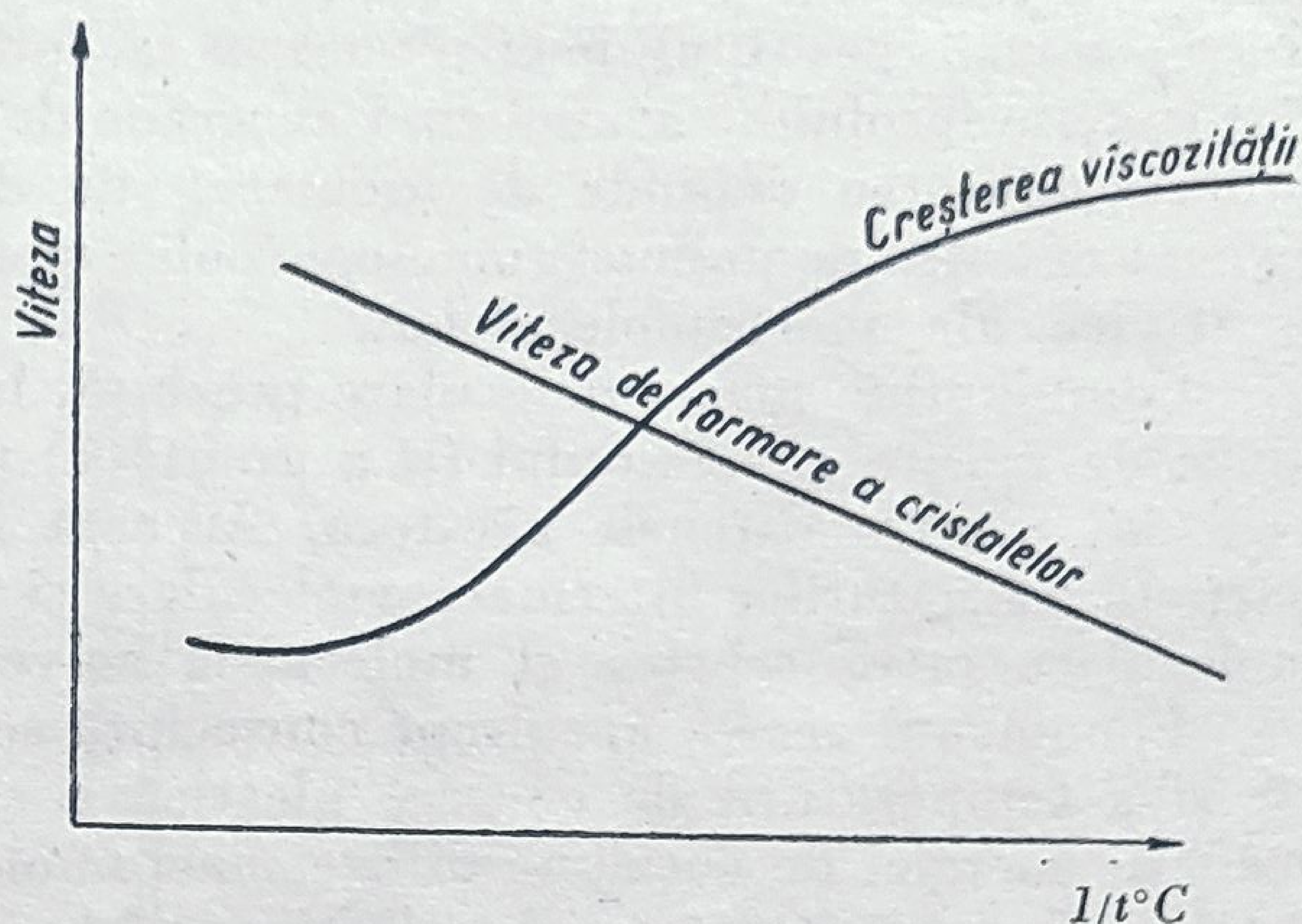


Fig. 132. Variația vitezelor de formare a cristalelor și de creștere a viscozității cu inversul temperaturii.

În condițiile de apariție a stării sticloase (soluție solidă) se poate produce o anizotropie parțială a substanței, tocmai datorită acestor fenomene. Această anizotropie poate deveni uneori analogă anizotropiei cristalelor prin aplicarea unei forțe mecanice exterioare (de întindere) în cursul perioadei de creștere a viscozității („orientare mecanică“) sau în cazul combinațiilor avînd grupe polare prin aplicarea unui cîmp electric. Procedeul de „orientare mecanică“ și-a găsit frecvent aplicația în industria de prelucrare a produșilor macromoleculari.

În general, industrial se utilizează acei produși macromoleculari care pot suferi deformații permanente la temperaturi mai joase decît temperatura descompunerii lor termice și la presiuni realizabile, economic, în mașinile de prelucrare mecanică.

Prelucrarea mecanică a produșilor macromoleculari cuprinde o mare diversitate de probleme specifice: „orientare mecanică“, plastifiere, fenomene de relaxare, depolimerizare mecanică, acțiunea materialelor de umplutură asupra structurilor de fază și asupra proprietăților mecanice, acțiunea temperaturii, eficacitatea stabilizatorilor, colorare, probleme specifice diferitelor procedee de formare (turnare, presare, extrudere, injecție, suflare, sudare, așchiere etc.), prepararea latexurilor artificiale etc. Aceste probleme nu fac obiectul acestui curs [1].

a. Solubilitatea compușilor macromoleculari [2]. Imbibiție

Formarea de soluții „adevărate“ (soluții în care dispersia solut-solvent are loc la scară moleculară) este funcție de raportul dintre energiile de coeziune ale macromoleculelor și ale moleculelor solventului [3].

---

[1] R. Mihail, N. Goldenberg, *Prelucrarea materialelor plastice*, Editura tehnică, București (1959).

[2] Hildebrandt, *Solubilitatea neelectroliților*, Reinhold, New-York (1950); A. Miller, *Teoria soluțiilor polimerilor înalți*, Oxford (1948).

[3] H. Spurlin, J. Polymer Sci., vol. 3 (1948), p. 714; H. Stuart, *Fizica polimerilor înalți*, Springer, Berlin (1952).

În general, solubilitatea scade cu gradul de polimerizare și de asemenea scade și pe măsură ce proporția de structuri tridimensionale (punți de legătură între catenele macromoleculare) este mai mare (de exemplu în cazul vulcanizării cauciucului).

Compușii de tipul bachelitelor și al policondensatelor amino-aldehidice sînt practic insolubile atunci cînd au grade de policondensare mari.

Solubilitatea depinde de asemenea de distribuția greutăților moleculare într-un amestec de polimeri omologi (polidispers), cît și de caracteristicile polare și sterice ale macromoleculelor.

Combinațiile macromoleculare prezintă, la tratarea cu unii solvenți, fenomene de mărire a volumului (și a greutății) prin intercalarea moleculelor solventului printre catenele acestora. Această intercalare are loc prin ruperea parțială a legăturilor intermacromoleculare și formarea unor noi legături intermoleculare între acestea și moleculele solventului.

Fenomenul acesta are drept consecință scăderea temperaturii de vitrifiere cît și a temperaturii de curgere plastică a sistemului astfel format, datorită scăderii energiei de coeziune dintre macromolecule. Solvenții care produc asemenea efecte sînt denumiți „plastifianți".

Fenomenul menționat are o deosebită importanță în problemele ridicate de prelucrarea mecanică a produșilor macromoleculari cît și pentru utilizarea acestora.

Întrebuințarea plastifianților pune de asemenea un mare număr de probleme teoretice și tehnologice, care sînt tratate pe larg în monografiile de specialitate (de exemplu probleme de compatibilitate, exsudație, influența lor asupra proprietăților mecanice, comportarea lor la temperaturi joase și înalte etc.).

b. Distribuția greutăților moleculare într-un amestec de polimeri omologi. Greutate moleculară medie. Plurimolecularitate (polidispersie)

Polimerii inferiori (dimeri, trimeri) pot fi „izomoleculari" (constituiți din molecule absolut identice) și se pot caracteriza, determinîndu-se prin metode obișnuite, formula brută, greutatea moleculară și structura lor. Polimerii superiori și în general compușii macromoleculari (de polimerizare sau de policondensare, naturali [1] sau sintetici) sînt constituiți dintr-un amestec „plurimolecular" (polidispers) de molecule cu greutăți diferite. Frecvența distribuției acestora în jurul unor anumite valori medii poate varia foarte mult în funcție de condițiile în care are loc reacția de formare.

Caracterizarea unui amestec de macromolecule cu structuri analoge, dar cu greutăți moleculare diferite, se poate face fie măsurînd constantele fizice și cele chimice ale amestecului (date care, în unele cazuri, reprezintă cu aproximație valori medii), fie separînd amestecul în fracțiuni cît mai omogene și

[1] Existența unor proteine izomoleculare este încă discutată.

analizîndu-le. Prima metodă este cea mai des aplicată în industrie pentru controlul fabricației. Considerații analoge se pot aplica produșilor de policondensare.

Una dintre cele mai importante caracteristici ale polimerilor înalți este greutatea moleculară medie, valoarea acesteia influențînd foarte mult proprietățile mecanice ale polimerilor (rezistența la tracțiune, la șoc etc.).

Folosind diferențele de solubilitate în diferiți dizolvanți a macromoleculelor cu greutăți moleculare diferite, se pot separa, prin precipitare, fracțiuni cu greutăți moleculare foarte apropiate. Determinarea repartiției procentuale a fracțiunilor cu același grad de polimerizare caracterizează în mare parte polimerul și permite controlul reproductibilității proceselor de polimerizare.

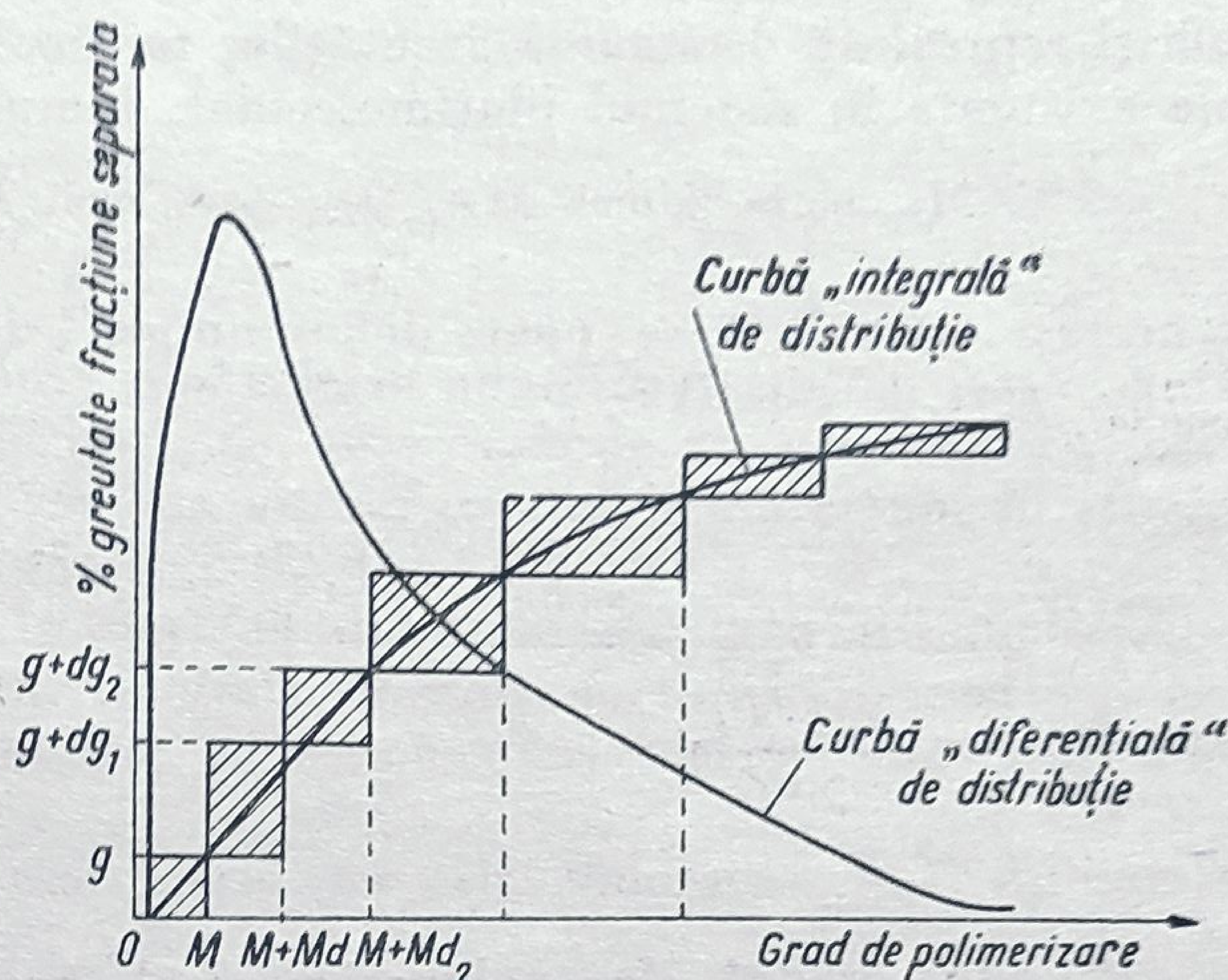


Fig. 133. Curbe „integrale" și „diferențiale" de distribuție a greutăților moleculare într-un amestec polidispers.

Repartiția greutăților moleculare într-un amestec plurimolecular se reprezintă prin curbe de distribuție (fig. 133), urmărindu-se variația proporției în greutate a fracțiunii de polimer cu o anumită greutate moleculară (sau cu un anumit grad de polimerizare) în funcție de greutatea moleculară (sau de gradul de polimerizare).

M = greutate moleculară,

$$P = \text{grad de polimerizare} = \frac{\text{greutate moleculară medie a polimerului}}{\text{greutate moleculară a monomerului}}.$$

În modul de reprezentare din figura 133 („curbă integrală de repartiție a greutăților moleculare") se indică deci variația procentului în greutate reprezentat de fracțiunile cu aceeași greutate moleculară separate (de la g la $g + dg$, de exemplu) în funcție de variația greutății moleculare (de la M la $M + dM$, de exemplu). Fiecărei fracțiuni separate îi corespunde o treaptă de separare și cu cît numărul fracțiunilor separate va fi mai mare, cu atît va fi posibil să se traseze (prin interpolare) o curbă de repartiție integrală mai aproape de cea reală.

Dacă se reprezintă variația valorii raportului $\frac{dg}{dM}$ (*creșterea* procentului în greutate al fracțiunii separate raportată la *creșterea* greutății moleculare și nu valoarea însumată a acestor mărimi) în funcție de variația greutății moleculare (sau a gradului de polimerizare) se obțin „curbe de distribuție diferențiale".

Astfel de reprezentări caracterizează în mod deosebit de util distribuția mai mult sau mai puțin omogenă a greutăților moleculare într-un amestec

plurimolecular obținut, de exemplu, printr-o reacție de polimerizare a unui monomer A (de greutate moleculară M) de tipul :



$$n \cdot A \rightleftarrows A_{n-y-z} + A_y + A_z.$$

Greutatea moleculară medie M_m este dată, așa cum se știe, de raportul dintre suma greutăților moleculare ale componenților și suma numărului de moli și reprezintă deci suma greutăților moleculare ale fiecărei specii de molecule existente în sistemul plurimolecular, înmulțită cu fracția molară :

$$M_{mediu} = \% \text{ moli } M_{A\,(n-y-z)} + \% \text{ moli } M_{A_y} + \% \text{ moli } M_{A_z}.$$

În același timp însă, se poate defini un grad de polimerizare mediu numeral $P_{\substack{mediu\\numeral}}$ dat de relația :

$$P_{\substack{mediu\\numeral}} = P_1 \frac{n_1}{n} + P_2 \frac{n_2}{n} + \dots P_i \frac{n_i}{n}$$

sau $P_{mn} = \dfrac{\Sigma n_i \cdot P_i}{\Sigma n_i}$,

în care :

P_1 este gradul de polimerizare al moleculelor din specia notată cu 1 $\left(P_1 = \dfrac{\text{greutate moleculară a macromoleculei } M_1}{\text{greutate moleculară a monomerului}}\right)$;

n_1 — numărul de molecule cu grad de polimerizare P_1;

Σn_i — numărul total de molecule din sistemul polidispers.

Greutatea moleculară medie „numerală“ poate fi exprimată în funcție de acest grad de polimerizare numeral, ținînd seamă de relația :

$M_{medie\ numerală} = P_{mn} \cdot \mu$ (greutate moleculară a monomerului), de unde rezultă :

$$M_{m \cdot n} = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i}{\Sigma n_i},$$

în care M_i este greutatea moleculară a unei specii de molecule din sistemul polidispers alcătuită din i unități structurale corespunzătoare monomerului. Între μ_i și P_i există relația : $M_i = P_i \cdot \mu$.

Greutatea moleculară numerală $M_{m.n}$ poate fi determinată experimental cu ajutorul metodelor de măsurare a presiunii osmotice sau, în unele cazuri, prin metoda dozării grupelor funcționale terminale (în cazul polimerilor inferiori prin metode crioscopice sau ebulioscopice).

Pe de altă parte, se poate defini un grad de polimerizare mediu ponderal $P_{m \cdot g}$ dat de relația

$$P_{m \cdot g} = \frac{P_1 n_1 \cdot M_1}{\Sigma n_i \cdot M_i} + \frac{P_2 n_2 \cdot M_2}{\Sigma n_i \cdot M_i} + \dots \frac{P_i n_i M_i}{\Sigma n_i M_i} = \frac{\Sigma n_i M_i \cdot P_i}{\Sigma n_i \cdot M_i}.$$

plurimolecular obținut, de exemplu, printr-o reacție de polimerizare a unui monomer A (de greutate moleculară M) de tipul :



$$n \cdot A \rightleftarrows A_{n-y-z} + A_y + A_z.$$

Greutatea moleculară medie M_m este dată, așa cum se știe, de raportul dintre suma greutăților moleculare ale componenților și suma numărului de moli și reprezintă deci suma greutăților moleculare ale fiecărei specii de molecule existente în sistemul plurimolecular, înmulțită cu fracția molară :

$$M_{mediu} = \% \text{ moli } M_{A\,(n-y-z)} + \% \text{ moli } M_{A_y} + \% \text{ moli } M_{A_z}.$$

În același timp însă, se poate defini un grad de polimerizare mediu numeral $P_{\substack{mediu\\numeral}}$ dat de relația :

$$P_{\substack{mediu\\numeral}} = P_1 \frac{n_1}{n} + P_2 \frac{n_2}{n} + \ldots P_i \frac{n_i}{n}$$

sau $P_{mn} = \dfrac{\Sigma n_i \cdot P_i}{\Sigma n_i}$,

în care :

P_1 este gradul de polimerizare al moleculelor din specia notată cu 1 $\left(P_1 = \dfrac{\text{greutate moleculară a macromoleculei } M_1}{\text{greutate moleculară a monomerului}}\right)$;

n_1 — numărul de molecule cu grad de polimerizare P_1;
Σn_i — numărul total de molecule din sistemul polidispers.

Greutatea moleculară medie „numerală“ poate fi exprimată în funcție de acest grad de polimerizare numeral, ținînd seamă de relația :

$M_{medie\ numerală} = P_{mn} \cdot \mu$ (greutate moleculară a monomerului), de unde rezultă :

$$M_{m \cdot n} = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i}{\Sigma n_i},$$

în care M_i este greutatea moleculară a unei specii de molecule din sistemul polidispers alcătuită din i unități structurale corespunzătoare monomerului. Între μ_i și P_i există relația : $M_i = P_i \cdot \mu$.

Greutatea moleculară numerală $M_{m.n}$ poate fi determinată experimental cu ajutorul metodelor de măsurare a presiunii osmotice sau, în unele cazuri, prin metoda dozării grupelor funcționale terminale (în cazul polimerilor inferiori prin metode crioscopice sau ebulioscopice).

Pe de altă parte, se poate defini un grad de polimerizare mediu ponderal $P_{m \cdot g}$ dat de relația

$$P_{m \cdot g} = \frac{P_1 n_1 \cdot M_1}{\Sigma n_i \cdot M_i} + \frac{P_2 n_2 \cdot M_2}{\Sigma n_i \cdot M_i} + \ldots \frac{P_i n_i M_i}{\Sigma n_i M_i} = \frac{\Sigma n_i M_i \cdot P_i}{\Sigma n_i \cdot M_i}.$$

Deoarece $M_i = P_i \cdot \mu$, rezultă:

$$P_{m \cdot g} = \frac{\Sigma n_i \cdot P_i^2}{\Sigma n_i P_i},$$

în care P_1, P_2, $P_3 ... P_i$ reprezintă gradele de polimerizare ale moleculelor în număr de n_1, n_2, $n_3 ... n_i$ şi cu greutăţile moleculare M_1, M_2, $M_3 ... M_i$; M_i are aceeaşi semnificaţie ca mai înainte, iar greutatea moleculară medie ponderală este dată de relaţia:

$$M_{m \cdot g} = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i^2}{\Sigma n_i \cdot M_i}.$$

Greutatea moleculară astfel definită poate fi, în anumite condiţii, determinată experimental prin metode viscozimetrice, prin metode în care se utilizează determinările vitezei de difuzie sau ale vitezei de sedimentare sau, în sfîrşit, prin determinări de difuzie a luminii.

În cazul compuşilor izomoleculari la determinarea greutăţii moleculare prin orice metode se obţine, în limitele erorilor metodei, aceeaşi valoare ($M_{m \cdot n} = M_{m \cdot g}$); în cazul compuşilor plurimoleculari aceste valori nu sînt identice ($M_{m \cdot n} \neq M_{m.g}$).

Cu cît polidispersia este mai mare, cu atît valoarea $M_{m \cdot g}$ este mai mare decît $M_{m \cdot n}$.

Raportul $\frac{M_{m \cdot g}}{M_{m \cdot n}}$ este utilizat, sub denumirea de „indice de eterogenitate" drept un criteriu de apreciere a distribuţiei mai mult sau mai puţin omogene a greutăţilor moleculare.

Următoarele exemple numerice scot în evidenţă cele spuse mai sus.

Un amestec plurimolecular ipotetic conţinînd 99 molecule cu greutate moleculară 100 000 şi 1 moleculă cu greutate moleculară 1 000 va avea, conform relaţiilor precedente, următoarele caracteristici moleculare:

$$M_{m \cdot g} = \frac{99 \cdot 100\,000^2 + 1 \cdot 1\,000^2}{99 \cdot 100\,000 + 1 \cdot 1\,000} = 99\,900,$$

iar

$$M_{m \cdot n} = \frac{99 \cdot 100\,000 + 1 \times 1\,000}{99 + 1} = 99\,010.$$

În acest caz, raportul $\frac{M_{m \cdot g}}{M_{m \cdot n}}$ (indicele de eterogenitate) este foarte apropiat de unitate (1,008), întrucît numărul moleculelor cu greutate moleculară mică este redus.

În cazul cînd acest număr devine apreciabil, valoarea indicelui de eterogenitate creşte. Astfel, în cazul unui amestec ipotetic conţinînd 99 molecule cu greutate moleculară 1 000 şi 1 moleculă cu greutate moleculară 100 000

$M_{m \cdot g}$ este 55 778 iar $M_{m \cdot n}$ este 1 990,

raportul $\frac{M_{m \cdot g}}{M_{m \cdot n}}$ fiind de circa 27, cu mult mai mare decît în exemplul precedent.

În practică, se obțin polimeri în care distribuția greutăților moleculare variază cu gradul de polimerizare în moduri foarte diferite, cum rezultă din figura 134.

Polimerul care are distribuția greutății moleculare reprezentată prin curba *1* este mult mai omogen decît cei reprezentați prin curbele *2* și *3*.

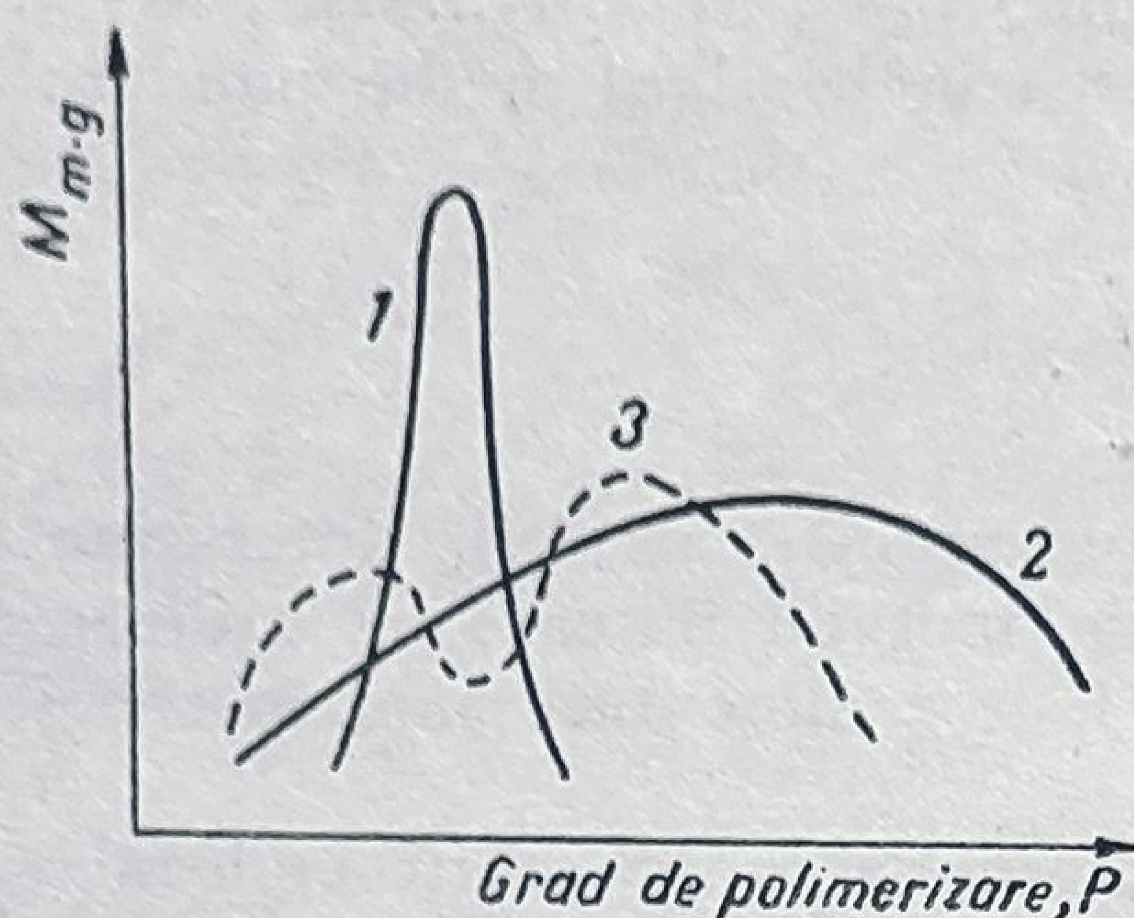


Fig. 134. Diferite variații ale distribuției greutăților moleculare cu gradul de polimerizare.

c. Metode de determinare a greutății moleculare[1]

Pentru unele macromolecule filiforme există proporționalitate între greutatea lor moleculară și creșterea viscozității pe care o produce polimerul la dizolvare într-un dizolvant (H. Staudinger).

Pe acest fenomen se bazează una dintre metodele cele mai des folosite de determinare a greutăților moleculare.

Deși gradul de polimerizare al polimerilor înalți constituie o caracteristică foarte importantă, clasificarea lor după însușirile coloide, caracteristice anumitor grade de polimerizare, tinde să dispară, întrucît tranziția între proprietățile fizice ale polimerilor cu diferite grade de polimerizare este continuă.

Determinarea greutății moleculare medii este însă una din problemele cele mai importante în chimia macromoleculelor.

Datorită plurimolecularității macromoleculelor, metodele obișnuite (crioscopice și ebulioscopice) de determinare a greutăților moleculare nu pot fi aplicate, iar celelalte nu dau decît valori medii, a căror interpretare este funcție de metoda aplicată. În multe cazuri, se formează asociații moleculare, astfel încît se obțin greutățile medii ale micelilor.

Metodele cele mai des folosite sînt: *măsurarea presiunii osmotice*, a *viscozității specifice* și a *vitezei de sedimentare la ultracentrifugare*.

Afară de acestea se mai pot deduce valorile greutăților moleculare medii, prin măsurarea presiunilor de vapori ale soluțiilor, prin dozarea pe cale chimică a grupelor terminale, a refracției luminii sau a unor proprietăți electrice.

Metoda măsurării presiunii osmotice dă rezultate bune pe un interval larg de greutăți moleculare (5 000—500 000), aplicînd relația[2]:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{V_1\rho^2}\left(\frac{1}{2} - \mu.\right),$$

---

[1] G. V. Schultz și colab., în *Metodele chimiei organice*, vol. III$_1$, G. Thiemig. Stuttgart (1955), p. 371.

[2] M. Huggins, J. Phys. Chem., vol. 46 (1942), p. 1.

În practică, se obțin polimeri în care distribuția greutăților moleculare variază cu gradul de polimerizare în moduri foarte diferite, cum rezultă din figura 134.

Polimerul care are distribuția greutății moleculare reprezentată prin curba *1* este mult mai omogen decît cei reprezentați prin curbele *2* și *3*.

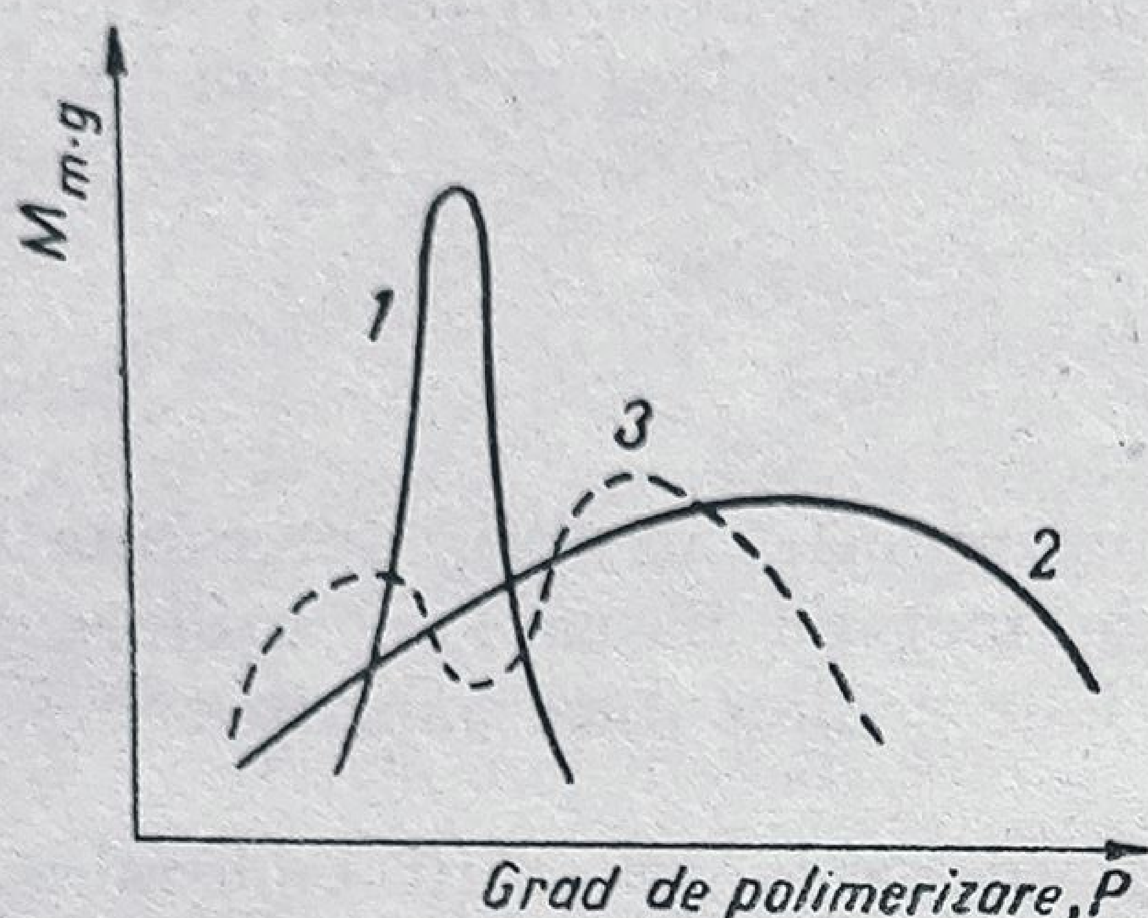


Fig. 134. Diferite variații ale distribuției greutăților moleculare cu gradul de polimerizare.

c. Metode de determinare a greutății moleculare[1]

Pentru unele macromolecule filiforme există proporționalitate între greutatea lor moleculară și creșterea viscozității pe care o produce polimerul la dizolvare într-un dizolvant (H. Staudinger).

Pe acest fenomen se bazează una dintre metodele cele mai des folosite de determinare a greutăților moleculare.

Deși gradul de polimerizare al polimerilor înalți constituie o caracteristică foarte importantă, clasificarea lor după însușirile coloide, caracteristice anumitor grade de polimerizare, tinde să dispară, întrucît tranziția între proprietățile fizice ale polimerilor cu diferite grade de polimerizare este continuă.

Determinarea greutății moleculare medii este însă una din problemele cele mai importante în chimia macromoleculelor.

Datorită plurimolecularității macromoleculelor, metodele obișnuite (crioscopice și ebulioscopice) de determinare a greutăților moleculare nu pot fi aplicate, iar celelalte nu dau decît valori medii, a căror interpretare este funcție de metoda aplicată. În multe cazuri, se formează asociații moleculare, astfel încît se obțin greutățile medii ale micelilor.

Metodele cele mai des folosite sînt: *măsurarea presiunii osmotice*, a *viscozității specifice* și a *vitezei de sedimentare la ultracentrifugare*.

Afară de acestea se mai pot deduce valorile greutăților moleculare medii, prin măsurarea presiunilor de vapori ale soluțiilor, prin dozarea pe cale chimică a grupelor terminale, a refracției luminii sau a unor proprietăți electrice.

Metoda măsurării presiunii osmotice dă rezultate bune pe un interval larg de greutăți moleculare (5 000—500 000), aplicînd relația[2]:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{V_1 \rho^2}\left(\frac{1}{2} - \mu\right),$$

[1] G. V. Schultz și colab., în *Metodele chimiei organice*, vol. III$_1$, G. Thiemig, Stuttgart (1955), p. 371.

[2] M. Huggins, J. Phys. Chem., vol. 46 (1942), p. 1.

în care π este presiunea osmotică;
R = 82,06 $cm^3/°C$ — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
V_1 — volumul molar al dizolvantului;
C — concentrația polimerului, în g/cm^3;
ρ — densitatea polimerului;
μ — factor caracteristic unui anume sistem de polimer-solvent.

Determinarea *vitezei de sedimentare* este o metodă prețioasă de măsurare directă a greutăților moleculare, dar necesită, din punct de vedere experimental, o aparatură foarte sensibilă. Greutatea moleculară este dată în acest caz de relația:

$$M = \frac{RTS}{D(1-V\rho)},$$

în care R și T au semnificațiile de mai înainte;
V este volumul specific al polimerului uscat;
ρ — densitatea dizolvantului;
S — constanta de sedimentare;
D — coeficient de difuzie.
Valorile lui S și D sînt extrapolate pentru concentrația zero.

Metoda măsurării *viscozității* este mult mai ușor de aplicat, însă necesită o etalonare prealabilă prin una din metodele menționate mai înainte, de obicei prin metoda presiunii osmotice. În acest scop se determină viscozitatea η_c a unei soluții diluate de polimer dintr-un dizolvant cu viscozitate cunoscută η_0. Astfel, se stabilește valoarea viscozității specifice η_{sp} creșterea relativă a viscozității dizolvantului, datorită dizolvării polimerului.

Măsurîndu-se valoarea lui η_{sp} pe un interval mai larg de concentrații mici, se poate extrapola valoarea lui η_{sp} pentru concentrația zero. Se numește „viscozitate intrinsecă" și se notează cu $[\eta]$ expresia $\lim\limits_{c\to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta]$.

S-au propus numeroase relații empirice între viscozitatea intrinsecă și greutatea moleculară; una dintre cele mai des aplicate este:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K_m M^a,$$

în care:

M este greutatea moleculară;
K și a — constante caracteristice unei serii de polimeri omologi [1].

---

[1] Valorile constantelor K și a, determinate experimental, pentru o serie de compuși macromoleculari se găsesc în I. Losev, G. Petrov, *Chimia rășinilor sintetice*, Edit. tehnică, București (1954); G. Burnett, *Mecanismul reacțiilor de polimerizare*, Interscience, Londra (1954); G. V. Schultz, în: Houben-Weyl, *Metodele chimiei organice*, vol. II, Stuttgart (1957); P. Emmett, *Cataliză*, vol. VI, Reinhold, New-York (1956); R. Wagner, J. Polymer Sci., vol. 2 (1947), p. 21.

Variația viscozității specifice cu concentrația soluției de polimer constituie, de asemenea, o caracteristică importantă a polimerilor înalți.

Comportarea soluțiilor de polimer depinde și de forma macromoleculelor în soluție; aceasta este funcție de structura chimică și de cea sterică, caracteristică fiecărui polimer.

Pentru a prezenta această variație a viscozității cu concentrația soluției s-au propus, de asemenea, mai multe formule; una dintre aceste formule —relație dată de H. Fikentscher — poate fi aplicată într-un domeniu larg de concentrații:

$$\lg \eta_{sp} = \left[\frac{0,75\ K^2}{1 + 1,5\ KC_v} + K\right] C_v,$$

în care C_v reprezintă concentrația, în grame, la un volum de 100 cm^3 soluție de polimer, iar K este o constantă caracteristică.

Deși metoda viscozimetrică pentru a fi aplicată necesită determinarea constantei din ecuația lui Staudinger din greutăți moleculare stabilite prin alte metode, ea este extrem de utilă, deoarece compararea valorilor obținute prin această metodă, relativ rapidă, permite controlul fabricației multor produși macromoleculari și caracterizarea lor. Trebuie totuși să se țină seama că uneori se obțin prin metoda viscozimetrică valori mult diferite de acelea obținute prin celelalte metode.

Cele mai utile rezultate se obțin prin metoda viscozimetrică la determinarea greutăților moleculare, a moleculelor filiforme (celuloze, polioximetilene, poliizobutene etc.).

d. Elemente de caracterizare structurală a compușilor macromoleculari

Ca și în cazul combinațiilor cu greutăți moleculare mici, caracterizarea structurii combinațiilor macromoleculare impune luarea în considerație a următoarelor elemente structurale principale: *natura, numărul* și *ordinea așezării atomilor* care le compun, *configurația* lor *spațială, natura legăturilor de valență, valoarea unghiurilor de valență* și a *distanțelor interatomice, posibilitățile de rotație liberă* a unor grupe de atomi în jurul legăturilor lor de valență și așezările cele mai probabile din punct de vedere termodinamic etc.

Datorită faptului că la formarea macromoleculelor participă un număr foarte mare de molecule cu greutăți moleculare mici (monomeri de aceeași specie sau de specii diferite), numărul diferitelor posibilități de așezare a acestora în catena macromoleculară este de asemenea mare.

Macromoleculare liniare (filiforme). Diversitatea așezărilor posibile se poate datori deosebirilor în ordinea așezării succesive a moleculelor de monomer în macromoleculă, sau unor deosebiri în configurația spațială a unor elemente de structură care fac parte din catena macromoleculară.

Astfel, polimerizarea unui monomer vinilic de formulă generală $CH_2 = CHR$ poate duce la următoarele așezări diferite ale elementelor de structură corespunzătoare monomerului în catena macromoleculară care, datorită unghiurilor

Variaţia viscozităţii specifice cu concentraţia soluţiei de polimer constituie, de asemenea, o caracteristică importantă a polimerilor înalţi.

Comportarea soluţiilor de polimer depinde şi de forma macromoleculelor în soluţie; aceasta este funcţie de structura chimică şi de cea sterică, caracteristică fiecărui polimer.

Pentru a prezenta această variaţie a viscozităţii cu concentraţia soluţiei s-au propus, de asemenea, mai multe formule; una dintre aceste formule —relaţie dată de H. Fikentscher — poate fi aplicată într-un domeniu larg de concentraţii:

$$\lg \eta_{sp} = \left[\frac{0,75\ K^2}{1 + 1,5\ KC_v} + K\right] C_v,$$

în care C_v reprezintă concentraţia, în grame, la un volum de 100 cm^3 soluţie de polimer, iar K este o constantă caracteristică.

Deşi metoda viscozimetrică pentru a fi aplicată necesită determinarea constantei din ecuaţia lui Staudinger din greutăţi moleculare stabilite prin alte metode, ea este extrem de utilă, deoarece compararea valorilor obţinute prin această metodă, relativ rapidă, permite controlul fabricaţiei multor produşi macromoleculari şi caracterizarea lor. Trebuie totuşi să se ţină seama că uneori se obţin prin metoda viscozimetrică valori mult diferite de acelea obţinute prin celelalte metode.

Cele mai utile rezultate se obţin prin metoda viscozimetrică la determinarea greutăţilor moleculare, a moleculelor filiforme (celuloze, polioximetilene, poliizobutene etc.).

d. Elemente de caracterizare structurală a compuşilor macromoleculari

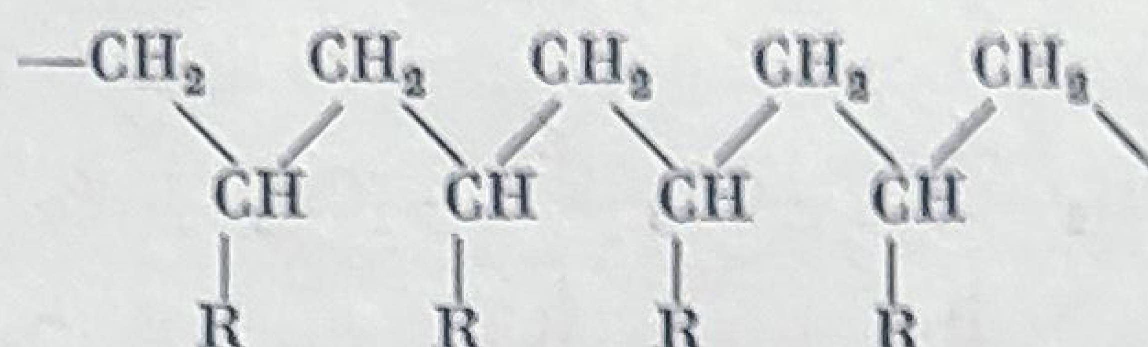
Ca şi în cazul combinaţiilor cu greutăţi moleculare mici, caracterizarea structurii combinaţiilor macromoleculare impune luarea în consideraţie a următoarelor elemente structurale principale: *natura, numărul* şi *ordinea aşezării atomilor* care le compun, *configuraţia* lor *spaţială, natura legăturilor* lor *de valenţă, valoarea unghiurilor de valenţă* şi a *distanţelor interatomice, posibilităţile de rotaţie liberă* a unor grupe de atomi în jurul legăturilor lor de valenţă şi aşezările cele mai probabile din punct de vedere termodinamic etc.

Datorită faptului că la formarea macromoleculelor participă un număr foarte mare de molecule cu greutăţi moleculare mici (monomeri de aceeaşi specie sau de specii diferite), numărul diferitelor posibilităţi de aşezare a acestora în catena macromoleculară este de asemenea mare.

Macromoleculare liniare (filiforme). Diversitatea aşezărilor posibile se poate datori deosebirilor în ordinea aşezării succesive a moleculelor de monomer în macromoleculă, sau unor deosebiri în configuraţia spaţială a unor elemente de structură care fac parte din catena macromoleculară.

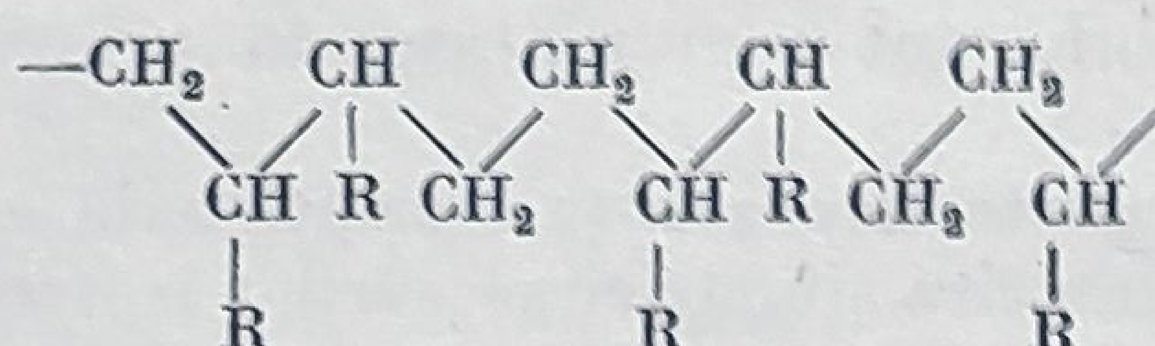
Astfel, polimerizarea unui monomer vinilic de formulă generală $CH_2 = CHR$ poate duce la următoarele aşezări diferite ale elementelor de structură corespunzătoare monomerului în catena macromoleculară care, datorită unghiurilor

dintre direcţiile de valenţă ale atomilor de carbon, este reprezentată printr-o linie în zigzag :



aşezare „cap la coadă"

sau :



aşezare „cap la cap".

Prima posibilitate de aşezare („cap la coadă") este cu mult cea mai frecventă datorită influenţei specifice substituentului R [1], pe cînd cea de-a doua se întîlneşte în cazuri mai rare, de exemplu în cazul unora din polimerii acetatului de vinil [2].

Lungimea, în angströmi a porţiunii din catena macromoleculară ce se repetă cu aceleaşi caracteristici structurale de-a lungul catenei se numeşte „perioadă de identitate" şi constituie o caracteristică importantă.

Datorită diferitelor posibilităţi de aşezare enumerate mai sus cît şi configuraţiilor sterice posibile ce vor fi enumerate mai departe, această „perioadă de identitate" nu este întotdeauna egală cu lungimea catenei elementului de structură corespunzător monomerului.

În unele cazuri pot exista, în aceeaşi macromoleculă, porţiuni reprezentînd ambele tipuri de aşezări („cap la cap" şi „cap la coadă") menţionate. De asemenea, sînt posibile aşezări cu totul neregulate reprezentînd probabilităţi statistice. Determinările de structură în cazuri de felul acesta se pot face fie prin identificarea produşilor de scindare obţinuţi în reacţii de descompunere termică, în reacţii de oxidare, fie pe cale spectrală.

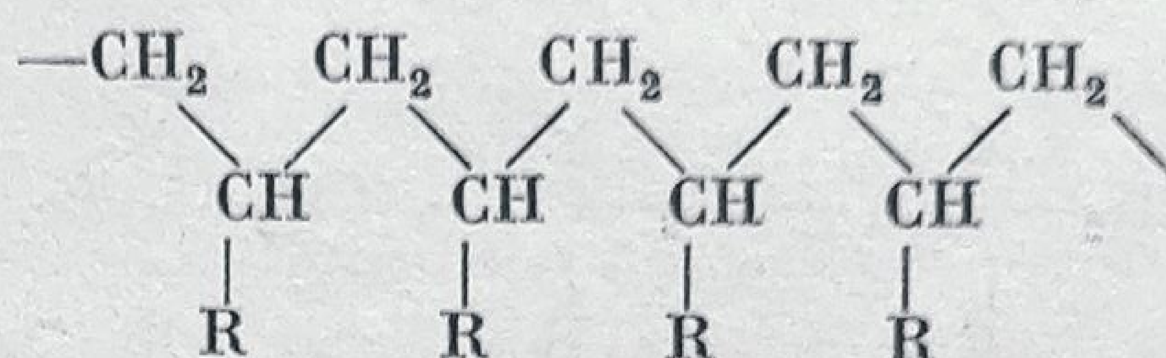
Alte posibilităţi de aşezare în ordine de succesiune diferită, care apar atunci cînd la reacţia de polimerizare participă monomeri diferiţi, vor fi menţionate mai departe la paragraful „copolimerizare".

Configuraţia sterică a macromoleculelor. Diferenţe structurale pot fi uneori datorite ordinei diferite de aşezare a atomilor de carbon *asimetrici* cu configuraţie sterică, fie dextrogiră, fie levogiră.

---

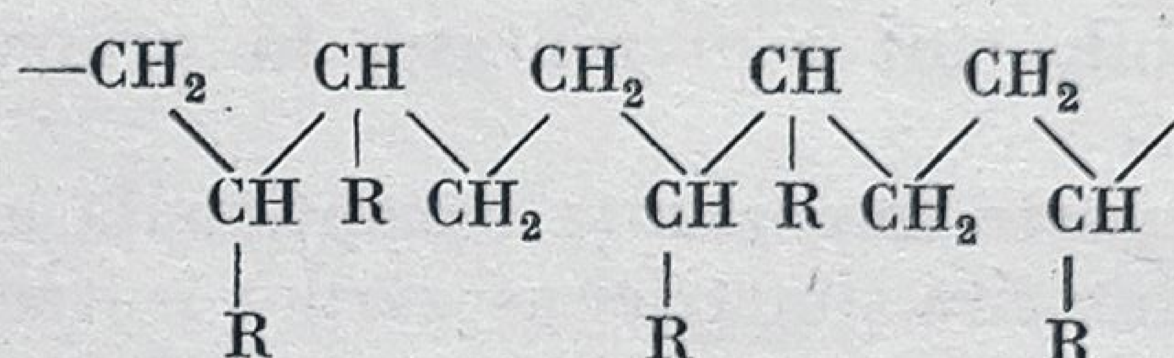
[1] P. J. Flory, J. Polymer Sci., vol. 2 (1947), p. 36.
[2] P. J. Flory, F. Lentner, J. Polymer Sci., vol. 3 (1948), p. 886.

dintre direcțiile de valență ale atomilor de carbon, este reprezentată printr-o linie în zigzag :



așezare „cap la coadă“

sau :



așezare „cap la cap“.

Prima posibilitate de așezare („cap la coadă“) este cu mult cea mai frecventă datorită influenței specifice substituentului R [1], pe cînd cea de-a doua se întîlnește în cazuri mai rare, de exemplu în cazul unora din polimerii acetatului de vinil [2].

Lungimea, în angströmi a porțiunii din catena macromoleculară ce se repetă cu aceleași caracteristici structurale de-a lungul catenei se numește „perioadă de identitate“ și constituie o caracteristică importantă.

Datorită diferitelor posibilități de așezare enumerate mai sus cît și configurațiilor sterice posibile ce vor fi enumerate mai departe, această „perioadă de identitate“ nu este întotdeauna egală cu lungimea catenei elementului de structură corespunzător monomerului.

În unele cazuri pot exista, în aceeași macromoleculă, porțiuni reprezentînd ambele tipuri de așezări („cap la cap“ și „cap la coadă“) menționate. De asemenea, sînt posibile așezări cu totul neregulate reprezentînd probabilități statistice. Determinările de structură în cazuri de felul acesta se pot face fie prin identificarea produșilor de scindare obținuți în reacții de descompunere termică, în reacții de oxidare, fie pe cale spectrală.

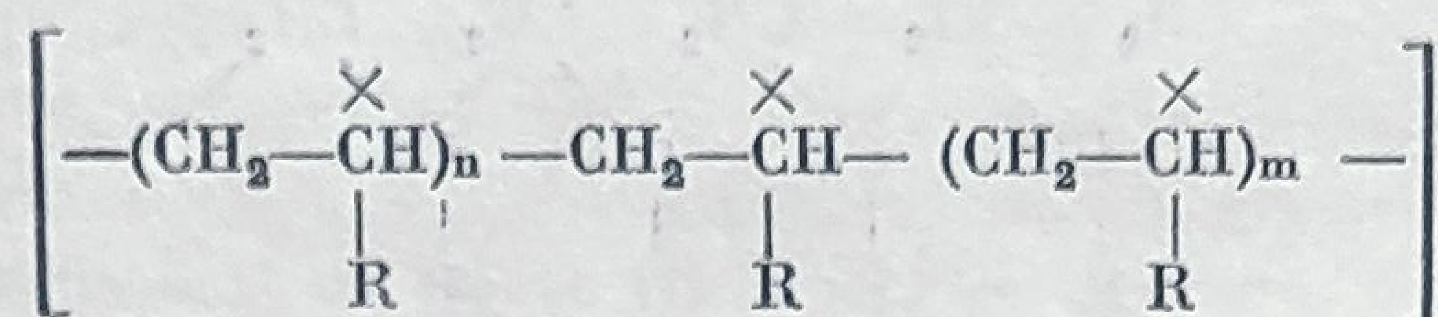
Alte posibilități de așezare în ordine de succesiune diferită, care apar atunci cînd la reacția de polimerizare participă monomeri diferiți, vor fi menționate mai departe la paragraful „copolimerizare“.

Configurația sterică a macromoleculelor. Diferențe structurale pot fi uneori datorite ordinei diferite de așezare a atomilor de carbon *asimetrici* cu configurație sterică, fie dextrogiră, fie levogiră.

---

[1] P. J. Flory, J. Polymer Sci., vol. 2 (1947), p. 36.
[2] P. J. Flory, F. Lentner, J. Polymer Sci., vol. 3 (1948), p. 886.

Astfel, în catena macromoleculară formulată mai înainte atomii de carbon care poartă substituentul *R* sînt asimetrici (Cx), întrucît posedă patru substituenţi diferiţi : H, R şi două catene macromoleculare de lungimi diferite :



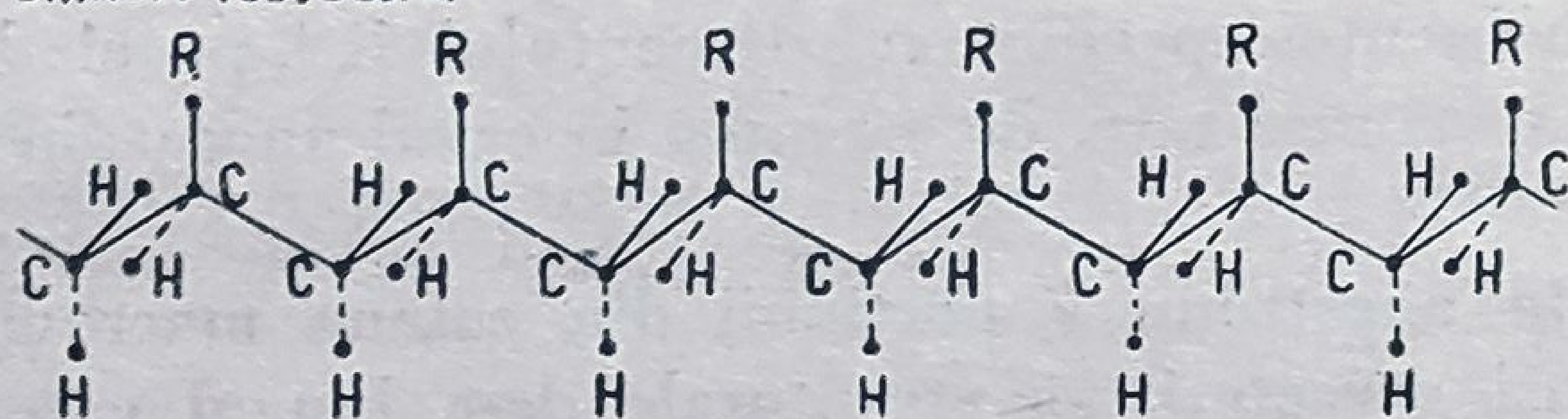
$$\left[-(CH_2-\overset{\times}{C}H)_n-CH_2-\overset{\times}{C}H-(CH_2-\overset{\times}{C}H)_m- \right] \quad (\text{cu } R \text{ pe fiecare } \overset{\times}{C}H)$$

Aceşti substituenţi ai atomilor de carbon asimetrici pot fi aşezaţi, în compuşi cristalizaţi, fie de aceeaşi parte a catenei macromoleculare („polimeri izotactici"), fie alternativ („polimeri sindiotactici"), fie, în sfîrşit, neregulat („polimeri atactici").

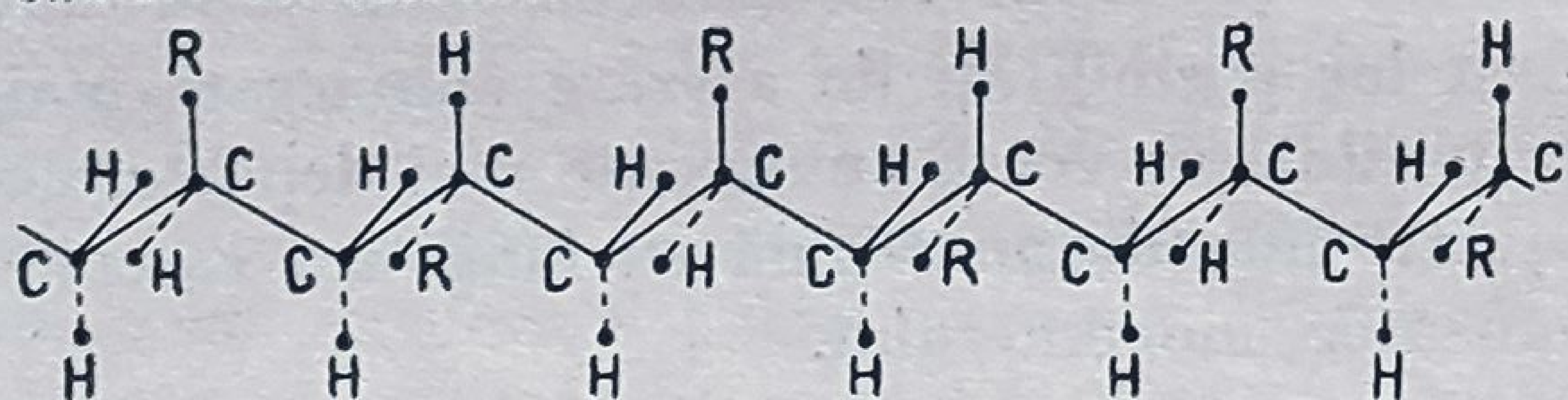
Aceste aşezări posibile sînt reprezentate, în principiu, în schemele din figura 135.

Se va vedea mai departe importanţa excepţională a structurii compuşilor de tipul acesta în care, datorită simetriei aşezărilor izotactice, există mai multe posibilităţi de formare a unor structuri cristaline care determină proprietăţi mecanice deosebite.

Polimeri izotactici



Polimeri sindiotactici



Polimeri atactici

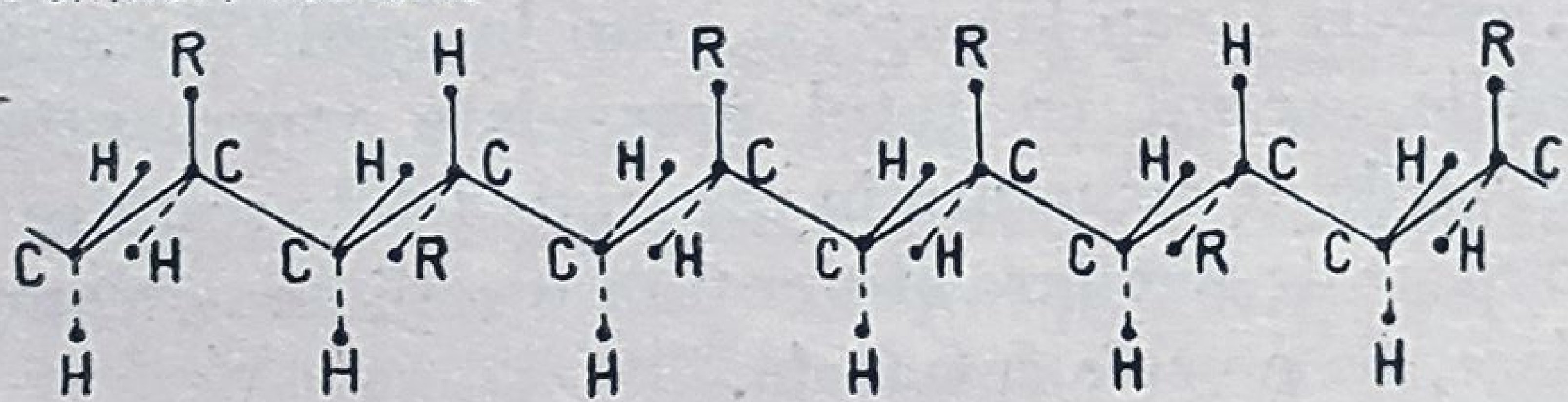


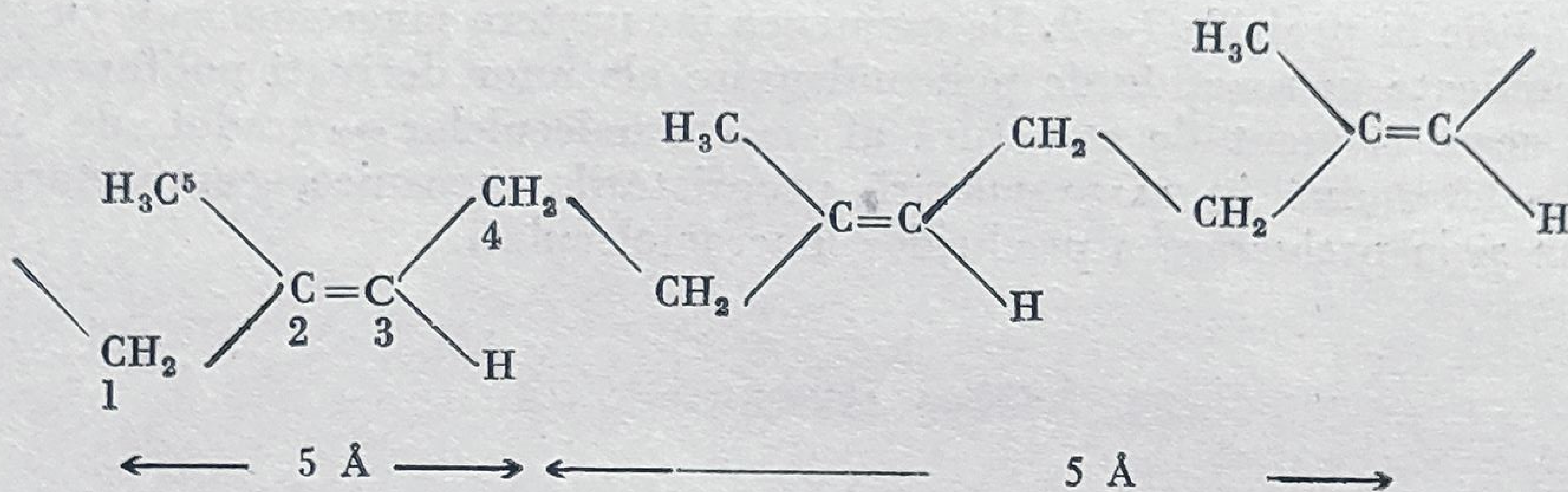
Fig. 135. Polimeri izotactici, sindiotactici, atactici.

În cazul polidienelor, catena macromoleculară conţine cîte o dublă legătură olefinică (pentru fiecare unitate structurală corespunzătoare monomerului dienic) şi a fost pusă în evidenţă existenţa unor structuri corespunzătoare izomerilor geometrici cis-trans.

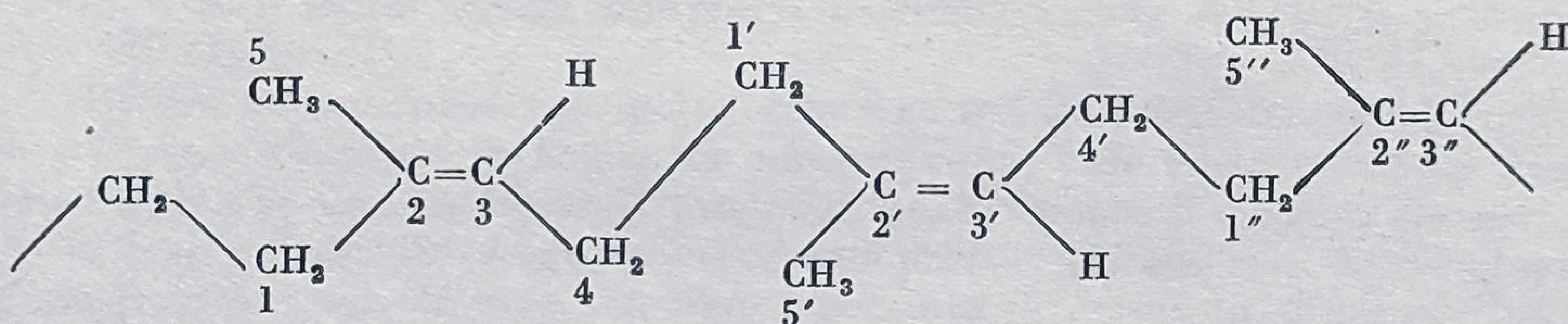
Fenomenul se datoreşte, şi în aceste cazuri, împiedicării parţiale a rotaţiei libere a unora din grupele de atomi din cauza dublei legături şi a fost observat în cazul catenelor macromoleculare polizoprenice (existente în cauciucul natural

și în unele tipuri de cauciucuri sintetice recent descoperite în care există cîte o dublă legătură pentru fiecare rest izopentanic (C_5H_8) și, de asemenea, în cazul polibutadienelor.

În ipoteza așezării tuturor atomilor de carbon ai catenei într-un același plan, cele două legături simple carbon-carbon (numerotate în schema de mai jos cu 1—2 și 3—4) vor putea fi situate de aceeași parte a dublei legături (forma „cis“) sau de o parte și de alta a acesteia (forma „trans“).



Catenă polizoprenică „trans“; perioadă de identitate 5 Å



Catenă polizoprenică „cis“; perioadă de identitate 9,1 Å

În mod analog se pot reprezenta structuri izomere și în cazul polibutadienelor.

Caracteristicile acestea structurale determină în mare măsură așezarea macromoleculelor într-o stare orientată mai mult sau mai puțin cristalină.

S-a stabilit astfel, cu ajutorul spectrelor X, prezența simultană a unor zone cu structura cristalină și a unor zone intermediare cu structură amorfă.

Caracteristic pentru aceste structuri este faptul cá, obișnuit, macromolecula nu este conținută într-o celulă cristalină elementară ca la rețele cristaline ale moleculelor, ci se prelungește de-a lungul mai multor celule cristaline. Zonele cristalizate pot fi așezate la întîmplare sau orientate într-o anume direcție. Această orientare se poate face și datorită unor acțiuni mecanice, așa cum s-a mai spus.

Structuri ramificate. Combinațiile macromoleculare cu structuri mai mult sau mai puțin ramificate se clasifică după criterii calitative, în funcție de ordinea de mărime a raportului dintre cele trei dimensiuni ale macromoleculei.

Se deosebesc astfel: *macromolecule* cu catene *liniare* (filiforme) — lungimea catenei este de ordinul 5 000 — 8 000 Å, iar diametrul de ordinul 5 Å,

cum sînt de exemplu : politena, policlorura de vinil ; *macromolecule* de formă *lamelară*, cum sînt de exemplu macromoleculele naturale de tipul keratinei, şi *tridimensionale* (aproximativ sferice), de exemplu macromoleculele de policondensare obţinute din glicerină şi anhidridă ftalică (gliptali), bachelitele, cauciucurile vulcanizate etc. Evident că între aceste categorii există multe posibilităţi intermediare : macromolecule cu structuri ramificate pot lua naştere în cursul reacţiilor de polimerizare (prin reacţii de „transfer de lanţ", aşa cum se va vedea mai departe) sau în cazul polimerizării dienelor 1—4 prin reacţii de poliadiţie în poziţiile 1—2. De asemenea iau naştere macromolecule cu structuri ramificate în reacţiile de policondensare ale unor derivaţi polifuncţionali.

Şi acest element de structură al macromoleculelor — gradul de ramificare — determină în mare măsură proprietăţile mecanice, comportarea la încălzire şi la prelucrare a produşilor macromoleculari.

cum sînt de exemplu : politena, policlorura de vinil ; *macromolecule* de formă *lamelară*, cum sînt de exemplu macromoleculele naturale de tipul keratinei, şi *tridimensionale* (aproximativ sferice), de exemplu macromoleculele de policondensare obţinute din glicerină şi anhidridă ftalică (gliptali), bachelitele, cauciucurile vulcanizate etc. Evident că între aceste categorii există multe posibilităţi intermediare : macromolecule cu structuri ramificate pot lua naştere în cursul reacţiilor de polimerizare (prin reacţii de „transfer de lanţ", aşa cum se va vedea mai departe) sau în cazul polimerizării dienelor 1—4 prin reacţii de poliadiţie în poziţiile 1—2. De asemenea iau naştere macromolecule cu structuri ramificate în reacţiile de policondensare ale unor derivaţi polifuncţionali.

Şi acest element de structură al macromoleculelor — gradul de ramificare — determină în mare măsură proprietăţile mecanice, comportarea la încălzire şi la prelucrare a produşilor macromoleculari.

CAPITOLUL XI

POLIMERIZAREA

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Prin polimerizare se înțelege, în general, procesul de transformare a unei substanțe cu greutate moleculară mică într-o substanță cu o greutate moleculară mai mare, *avînd aceeași aranjare a atomilor* și *aceeași compoziție procentuală* (H. Staudinger).

În cursul unui proces de polimerizare se stabilesc legături covalente între un număr variabil de molecule ale monomerului, care constituie apoi unități structurale ale macromoleculei; produsul reacției poate fi *teoretic*, așa cum s-a văzut mai înainte, un singur compus sau *practic*, un amestec de compuși cu greutăți moleculare diferite, dar care reprezintă un multiplu al greutății moleculare a monomerului. În primul caz, procesul se poate formula astfel :

$$nA = [A]_n,$$

iar în al doilea caz (n, y, z fiind multipli de A) :

$$nA = [A]_{n-y-z} + [A]_y + [A]_z.$$

În această definiție a reacțiilor de polimerizare nu intră reacțiile în care are loc eliminarea unei grupe de atomi (H_2O de exemplu), numite reacții de policondensare, reacții care duc de asemenea la formarea unor compuși cu o greutate moleculară mare, compuși deseori numiți polimeri în mod arbitrar. Sistematizarea diverselor tipuri de reacții de polimerizare se poate face după următoarele criterii principale : *după natura monomerului* (polimerizarea monoolefinelor în poliolefine, a dienelor în polidiene, a derivaților vinilici în derivați polivinilici etc.), *după mecanismul reacției* (reacții de polimerizare homolitice sau heterolitice, cationice, anionice sau radicalice, polimerizări prin reacții consecutive — pas cu pas — sau prin reacții înlănțuite etc.), *după natura sistemului de faze* în care se realizează (polimerizare în fază gazoasă, lichidă sau solidă, polimerizarea monomerului pur — polimerizare în bloc — în soluție, în emulsie sau în suspensie), *după natura agenților fizici* sau chimici care accelerează reacția (polimerizare termică, catalitică, inițiată de promotori sau fotochimic) etc.

CAPITOLUL XI

POLIMERIZAREA

1. CONSIDERAȚII GENERALE

Prin polimerizare se înțelege, în general, procesul de transformare a unei substanțe cu greutate moleculară mică într-o substanță cu o greutate moleculară mai mare, *avînd aceeași aranjare a atomilor* și *aceeași compoziție procentuală* (H. Staudinger).

În cursul unui proces de polimerizare se stabilesc legături covalente între un număr variabil de molecule ale monomerului, care constituie apoi unități structurale ale macromoleculei; produsul reacției poate fi *teoretic*, așa cum s-a văzut mai înainte, un singur compus sau *practic*, un amestec de compuși cu greutăți moleculare diferite, dar care reprezintă un multiplu al greutății moleculare a monomerului. În primul caz, procesul se poate formula astfel :

$$nA = [A]_n,$$

iar în al doilea caz (n, y, z fiind multipli de A) :

$$nA = [A]_{n-y-z} + [A]_y + [A]_z.$$

În această definiție a reacțiilor de polimerizare nu intră reacțiile în care are loc eliminarea unei grupe de atomi (H_2O de exemplu), numite reacții de policondensare, reacții care duc de asemenea la formarea unor compuși cu o greutate moleculară mare, compuși deseori numiți polimeri în mod arbitrar. Sistematizarea diverselor tipuri de reacții de polimerizare se poate face după următoarele criterii principale : *după natura monomerului* (polimerizarea monoolefinelor în poliolefine, a dienelor în polidiene, a derivaților vinilici în derivați polivinilici etc.), *după mecanismul reacției* (reacții de polimerizare homolitice sau heterolitice, cationice, anionice sau radicalice, polimerizări prin reacții consecutive — pas cu pas — sau prin reacții înlănțuite etc.), *după natura sistemului de faze* în care se realizează (polimerizare în fază gazoasă, lichidă sau solidă, polimerizarea monomerului pur — polimerizare în bloc — în soluție, în emulsie sau în suspensie), *după natura agenților fizici* sau chimici care accelerează reacția (polimerizare termică, catalitică, inițiată de promotori sau fotochimic) etc.

În actualul stadiu al dezvoltării acestui domeniu, clasificarea bazată pe criteriul mecanismului de reacție pare cea mai utilă, fiind mai strîns legată de problemele tehnologice. Desigur că mai strîns legată de aceste probleme ar fi o clasificare bazată pe tipul cinetic al proceselor de polimerizare, dar complexitatea specifică acestor procese, în care se obțin amestecuri polidisperse, face dificilă o astfel de clasificare.

În linii mari, clasificarea reacțiilor de polimerizare înlănțuite, care duc la produși macromoleculari, după mecanismul lor ține seama de natura ionică sau radicalică a produșilor intermediari — și anume a acelora care propagă reacția — cît și de modul în care aceștia au luat naștere.

O schemă sumară de clasificare după acest criteriu se dă mai jos:

- **Mecanism posibil în reacții de polimerizare**
  - **Heterolitic (ionic)**
    - **Cationic**: Catalizatori electrofili: acizi protonici sau acizi Lewis (H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$, BF_3 etc.). Produși intermediari de tipul:
      $$R—CH_2—\overset{+}{C}H—X \quad (\text{X legat de } \overset{+}{C}H)$$
    - **Anionic**: Catalizatori: metale sau combinații complexe organo-metalice. Produși intermediari de tipul:
      $$R—CH_2—\overset{\overline{\ddot{}}}{C}H—X$$
  - **Homolitic (radicalic)**: Prin intermediul radicalilor liberi ($\dot{R}$) generați fotochimic, termic sau cu ajutorul promotorilor (combinații peroxidice, azoderivați etc.). Produși intermediari de tipul:
    $$R—CH_2—\dot{C}H—X$$

Trebuie remarcat că, în multe cazuri, nu s-a pus în evidență vreuna din speciile moleculare enumerate mai sus. De asemenea, nu sînt cuprinse în această schemă reacțiile de polimerizare în cataliză eterogenă în prezența catalizatorilor solizi care pun probleme de interpretare, specifice proceselor însoțite de fenomene de adsorbție.

Pe de altă parte, posibilitatea de realizare a reacțiilor de polimerizare în condiții favorabile unuia sau altuia din mecanismele enumerate mai sus depinde în mare măsură și de structura monomerului.

Unii monomeri se pot polimeriza în condiții favorabile fiecăreia din schemele enumerate (de exemplu stirenul $CH_2 = CH—C_6H_5$), alți monomeri se polimerizează cu viteze aplicabile preparativ numai în prezența catalizatorilor ionici (de exemplu izobutena), alții, în sfîrșit, numai în prezența promotorilor generatori de radicali liberi sau a metalelor alcaline (de exemplu acetatul de vinil). Este foarte probabil că aceste deosebiri sînt în mare parte funcție de

În actualul stadiu al dezvoltării acestui domeniu, clasificarea bazată pe criteriul mecanismului de reacție pare cea mai utilă, fiind mai strîns legată de problemele tehnologice. Desigur că mai strîns legată de aceste probleme ar fi o clasificare bazată pe tipul cinetic al proceselor de polimerizare, dar complexitatea specifică acestor procese, în care se obțin amestecuri polidisperse, face dificilă o astfel de clasificare.

În linii mari, clasificarea reacțiilor de polimerizare înlănțuite, care duc la produși macromoleculari, după mecanismul lor ține seama de natura ionică sau radicalică a produșilor intermediari — și anume a acelora care propagă reacția — cît și de modul în care aceștia au luat naștere.

O schemă sumară de clasificare după acest criteriu se dă mai jos:

- Mecanism posibil în reacții de polimerizare
  - Heterolitic (ionic)
    - Cationic
      - Catalizatori electrofili: acizi protonici sau acizi Lewis (H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$, BF_3 etc.)
      - Produși intermediari de tipul: $R—CH_2—\overset{+}{C}H—X$
    - Anionic
      - Catalizatori: metale sau combinații complexe organo-metalice
      - Produși intermediari de tipul: $R—CH_2—\overset{-}{C}H—X$
  - Homolitic (radicalic)
    - Prin intermediul radicalilor liberi ($\dot{R}$) generați fotochimic, termic sau cu ajutorul promotorilor (combinații peroxidice, azoderivați etc.)
    - Produși intermediari de tipul: $R—CH_2—\dot{C}H—X$

Trebuie remarcat că, în multe cazuri, nu s-a pus în evidență vreuna din speciile moleculare enumerate mai sus. De asemenea, nu sînt cuprinse în această schemă reacțiile de polimerizare în cataliză eterogenă în prezența catalizatorilor solizi care pun probleme de interpretare, specifice proceselor însoțite de fenomene de adsorbție.

Pe de altă parte, posibilitatea de realizare a reacțiilor de polimerizare în condiții favorabile unuia sau altuia din mecanismele enumerate mai sus depinde în mare măsură și de structura monomerului.

Unii monomeri se pot polimeriza în condiții favorabile fiecăreia din schemele enumerate (de exemplu stirenul $CH_2 = CH—C_6H_5$), alți monomeri se polimerizează cu viteze aplicabile preparativ numai în prezența catalizatorilor ionici (de exemplu izobutena), alții, în sfîrșit, numai în prezența promotorilor generatori de radicali liberi sau a metalelor alcaline (de exemplu acetatul de vinil). Este foarte probabil că aceste deosebiri sînt în mare parte funcție de

efectul polarității grupelor legate de atomii de carbon care poartă dubla legătură (X în monomeri de tipul $CH_2 = CH - X$, în care X poate fi o grupă alchilică, arilică, esterică, halogen etc.).

Importanța industrială a procedeelor bazate pe aceste scheme a suferit în cursul anilor schimbări apreciabile.

Pînă în 1955, în majoritatea procedeelor de polimerizare aplicate pe scară industrială (de exemplu fabricarea policlorurii de vinil, a poliacetatului de vinil, a polimerilor acrilici, a polidienelor utilizate drept cauciucuri sintetice) se utilizau condiții de reacție corespunzătoare polimerizărilor radicalice (în prezența promotorilor sau a sistemelor de oxido-reducție).

Trebuie subliniat, de asemenea, rolul important pe care l-a avut mulți ani procedeul de polimerizare a butadienei în prezența sodiului (procedeul Lebedev) și, la scară mult mai redusă, procedeele de polimerizare și copolimerizare a izobutenei în prezența clorurii de aluminiu sau a fluorurii de bor. În ultimii ani descoperirea acțiunii specifice a unor combinații organo-metalice (catalizatori stereospecifici) deschide perspectiva înlocuirii parțiale a procedeelor precedente.

Clasificarea acestor noi procedee după criteriul mecanismului este încă o problemă discutată.

a. Date termochimice și termodinamice

Reacțiile de polimerizare au loc cu o diminuare apreciabilă de volum, sînt exoterme și, în anumite condiții, reversibile.

Căldura de reacție este, în general, cuprinsă între 12 și 23 kcal/mol olefină polimerizată, iar variația energiei libere de reacție $\Delta Z°$ este de ordinul — 2 pînă la — 13 kcal/mol.[1]

Reacțiile de polimerizare sînt deci favorizate, din punct de vedere termodinamic, de presiuni înalte și de temperaturi joase, condiții în care reacțiile inverse sînt evident defavorizate.

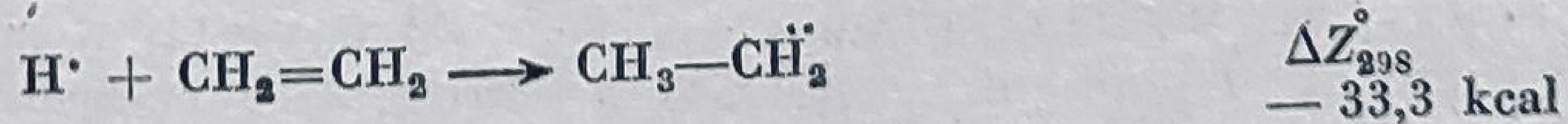
Pentru reacții de forma: $XC_nH_{2n} \rightarrow C_{xn}H_{2xn}$, $\Delta Z°$ devine negativ la presiunea atmosferică la temperaturi sub 301°C.

Pentru reacții de tipul acesta, variația lui $\Delta Z°$ cu temperatura este dată de ecuația (aplicabilă după unii autori[2] numai cînd $n > 4$)

$$\Delta Z°_{298} = -19\,100 + 33{,}6\ T.$$

Variația energiei libere pentru reacția de polimerizare a olefinelor cu catenă ramificată devine negativă — la presiunea atmosferică — la temperaturi mai joase decît în cazul olefinelor liniare.

S-au calculat[1] de asemenea valorile $\Delta Z°_{298}$ pentru reacțiile de inițiere în fază gazoasă prin intermediul radicalilor alchilici după scheme de tipul:



$$H^{\cdot} + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H_2 \qquad \Delta Z°_{298}\ \ -33{,}3\ \text{kcal}$$

[1] F. Dainton, K. Ivin, Trans. Faraday Soc., vol. 46 (1950), p. 331.
[2] R. Goldștein, loc. cit., p. 95.

efectul polarității grupelor legate de atomii de carbon care poartă dubla legătură (X în monomeri de tipul $CH_2 = CH - X$, în care X poate fi o grupă alchilică, arilică, esterică, halogen etc.).

Importanța industrială a procedeelor bazate pe aceste scheme a suferit în cursul anilor schimbări apreciabile.

Pînă în 1955, în majoritatea procedeelor de polimerizare aplicate pe scară industrială (de exemplu fabricarea policlorurii de vinil, a poliacetatului de vinil, a polimerilor acrilici, a polidienelor utilizate drept cauciucuri sintetice) se utilizau condiții de reacție corespunzătoare polimerizărilor radicalice (în prezența promotorilor sau a sistemelor de oxido-reducție).

Trebuie subliniat, de asemenea, rolul important pe care l-a avut mulți ani procedeul de polimerizare a butadienei în prezența sodiului (procedeul Lebedev) și, la scară mult mai redusă, procedeele de polimerizare și copolimerizare a izobutenei în prezența clorurii de aluminiu sau a fluorurii de bor. În ultimii ani descoperirea acțiunii specifice a unor combinații organo-metalice (catalizatori stereospecifici) deschide perspectiva înlocuirii parțiale a procedeelor precedente.

Clasificarea acestor noi procedee după criteriul mecanismului este încă o problemă discutată.

a. Date termochimice și termodinamice

Reacțiile de polimerizare au loc cu o diminuare apreciabilă de volum, sînt exoterme și, în anumite condiții, reversibile.

Căldura de reacție este, în general, cuprinsă între 12 și 23 kcal/mol olefină polimerizată, iar variația energiei libere de reacție ΔZ° este de ordinul -2 pînă la -13 kcal/mol.[1]

Reacțiile de polimerizare sînt deci favorizate, din punct de vedere termodinamic, de presiuni înalte și de temperaturi joase, condiții în care reacțiile inverse sînt evident defavorizate.

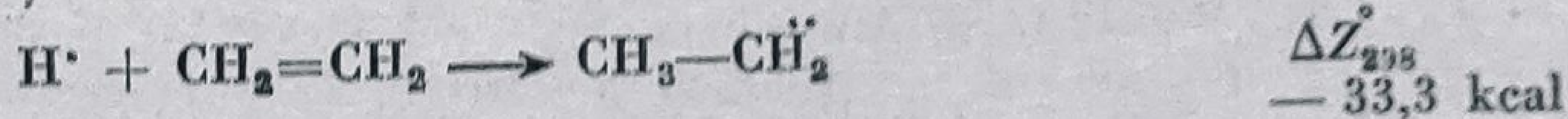
Pentru reacții de forma: $XC_nH_{2n} \rightarrow C_{xn}H_{2xn}$, ΔZ° devine negativ la presiunea atmosferică la temperaturi sub 301°C.

Pentru reacții de tipul acesta, variația lui ΔZ° cu temperatura este dată de ecuația (aplicabilă după unii autori[2] numai cînd $n > 4$)

$$\Delta Z^\circ_{298} = -19\,100 + 33{,}6\ T.$$

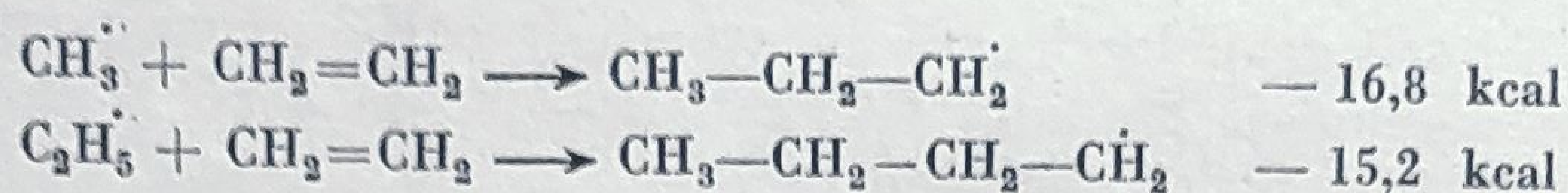
Variația energiei libere pentru reacția de polimerizare a olefinelor cu catenă ramificată devine negativă — la presiunea atmosferică — la temperaturi mai joase decît în cazul olefinelor liniare.

S-au calculat[1] de asemenea valorile ΔZ°_{298} pentru reacțiile de inițiere în fază gazoasă prin intermediul radicalilor alchilici după scheme de tipul:



$$H^\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}\dot{C}H_2 \qquad \Delta Z^\circ_{298}\ -33{,}3\ \text{kcal}$$

[1] F. Dainton, K. Ivin, Trans. Faraday Soc., vol. 46 (1950), p. 331.
[2] R. Goldștein, loc. cit., p. 95.



Valoarea lui ΔZ° variază relativ puțin cu greutatea moleculară a radicalului de inițiere.

Se cunosc [1] și unele date termodinamice privind celelalte reacții posibile în cursul polimerizării (reacții de transfer de lanț, de disproporționare).

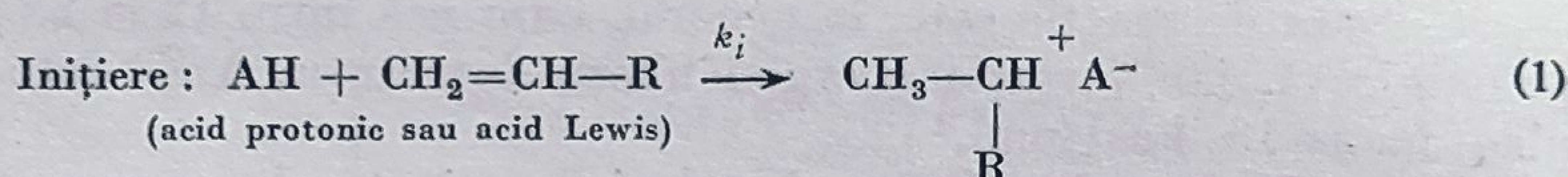
Pentru aplicații industriale, o importanță deosebită prezintă însă cunoașterea cineticii reacțiilor de polimerizare.

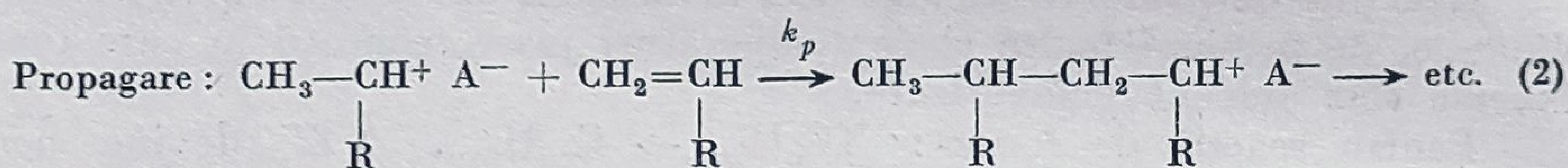
b. Mecanismul și cinetica reacțiilor de polimerizare

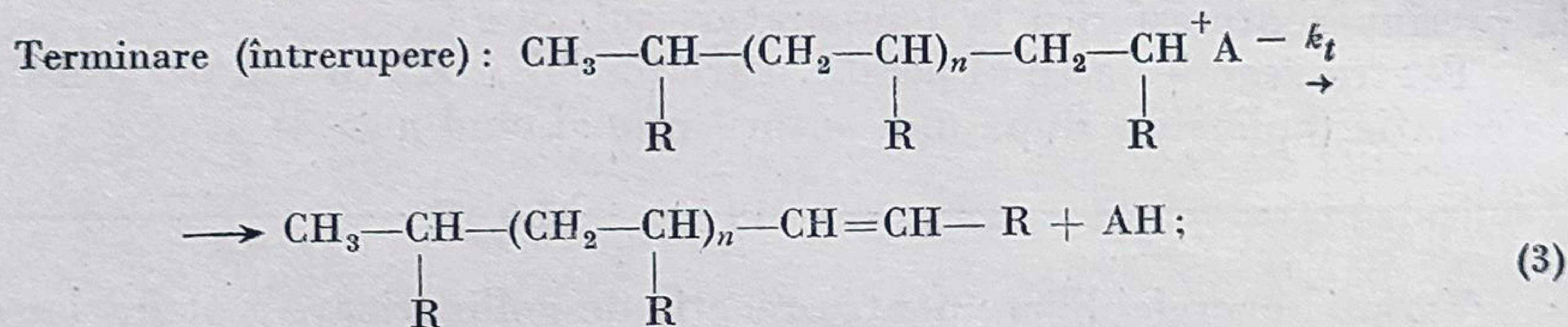
1) *Polimerizarea prin intermediul carbocationilor*. Reacțiile de polimerizare prin intermediul cationilor au loc în prezența catalizatorilor electrofili (acizi protonici, ca : H_2SO_4, H_3PO_4, HF sau molecule acceptoare de electroni, ca : $AlCl_3$, BF_3, SO_3, active în prezența urmelor de compuși cu caracter de donor de electroni, ca : H_2O, ROH, HCl, denumiți uneori „cocatalizatori").

În cazul reacțiilor de polimerizare înlănțuite ionice se pot distinge — ca și în cazul polimerizărilor radicalice — o etapă de inițiere, o etapă de propagare și o etapă de terminare (întrerupere) a reacției.

Notînd cu AH acidul protonic sau acidul Lewis[2] utilizat drept catalizator în cazul polimerizării unui derivat vinilic cu formulă generală $CH_2 = CH — R$, etapele enumerate mai sus se pot formula astfel :







k_i, k_p și k_t sînt constantele de viteză ale celor trei tipuri de reacții.

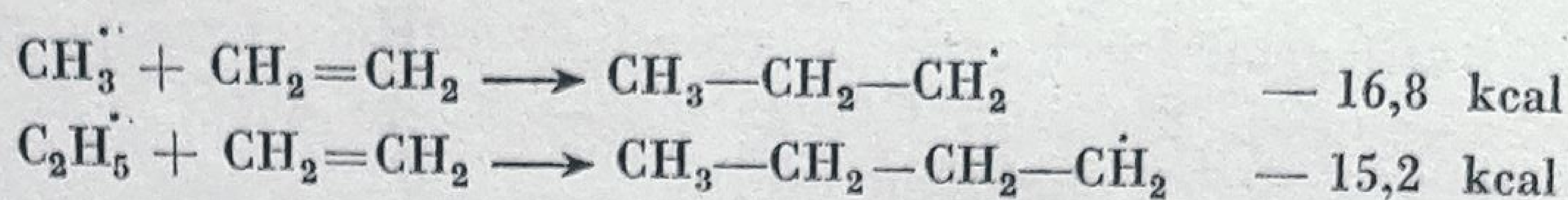
Cinetica reacțiilor de polimerizare cationică este însă puțin cunoscută[3], datorită dificultăților experimentale de obținere a unor rezultate reproductibile.

---

[1] K. Pitzer, D. Scott, J. Am. Chem. Soc., vol. 65 (1943), p. 803; G. Burnett, *Mecanismul reacțiilor de polimerizare*, Interscience, Londra (1954).

[2] În cazul catalizatorilor de tipul clorurii de aluminiu, comportarea lor ca acizi protonici se poate explica prin formarea unor combinații complexe cu caracter acid cu compuși cu caracter donor de electroni, de exemplu : $AlCl_3 + H_2O \longrightarrow (AlCl_3OH)^-H^+$.

[3] G. Burnett, *loc. cit.*



Valoarea lui $\Delta Z°$ variază relativ puțin cu greutatea moleculară a radicalului de inițiere.

Se cunosc [1] și unele date termodinamice privind celelalte reacții posibile în cursul polimerizării (reacții de transfer de lanț, de disproporționare).

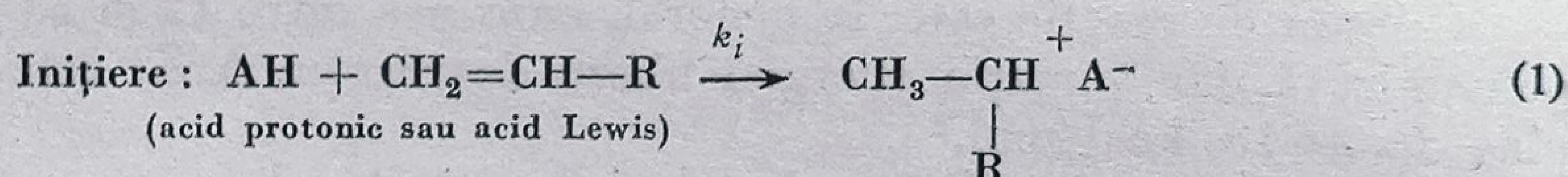
Pentru aplicații industriale, o importanță deosebită prezintă însă cunoașterea cineticii reacțiilor de polimerizare.

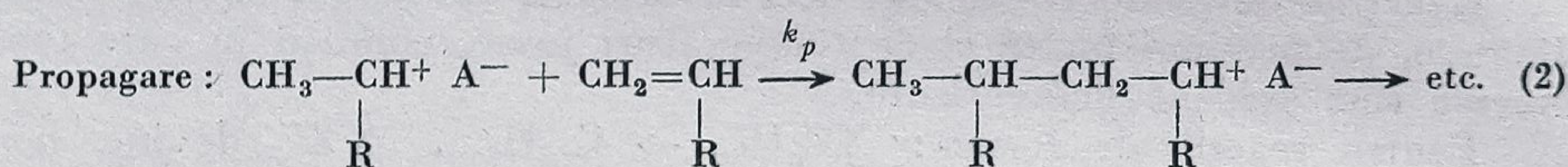
b. Mecanismul și cinetica reacțiilor de polimerizare

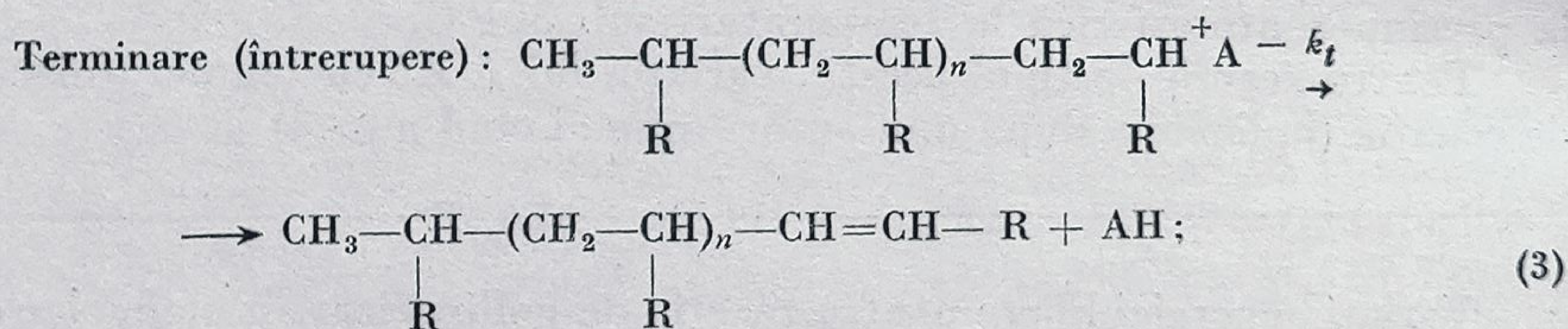
1) *Polimerizarea prin intermediul carbocationilor*. Reacțiile de polimerizare prin intermediul cationilor au loc în prezența catalizatorilor electrofili (acizi protonici, ca : H_2SO_4, H_3PO_4, HF sau molecule acceptoare de electroni, ca : $AlCl_3$, BF_3, SO_3, active în prezența urmelor de compuși cu caracter de donor de electroni, ca : H_2O, ROH, HCl, denumiți uneori „cocatalizatori").

În cazul reacțiilor de polimerizare înlănțuite ionice se pot distinge — ca și în cazul polimerizărilor radicalice — o etapă de inițiere, o etapă de propagare și o etapă de terminare (întrerupere) a reacției.

Notînd cu AH acidul protonic sau acidul Lewis[2] utilizat drept catalizator în cazul polimerizării unui derivat vinilic cu formulă generală $CH_2 = CH — R$, etapele enumerate mai sus se pot formula astfel :







k_i, k_p și k_t sînt constantele de viteză ale celor trei tipuri de reacții.

Cinetica reacțiilor de polimerizare cationică este însă puțin cunoscută[3], datorită dificultăților experimentale de obținere a unor rezultate reproductibile.

---

[1] K. Pitzer, D. Scott, J. Am. Chem. Soc., vol. 65 (1943), p. 803; G. Burnett, *Mecanismul reacțiilor de polimerizare*, Interscience, Londra (1954).

[2] În cazul catalizatorilor de tipul clorurii de aluminiu, comportarea lor ca acizi protonici se poate explica prin formarea unor combinații complexe cu caracter acid cu compuși cu caracter donor de electroni, de exemplu : $AlCl_3 + H_2O \longrightarrow (AlCl_3OH)^-H^+$.

[3] G. Burnett, *loc. cit.*

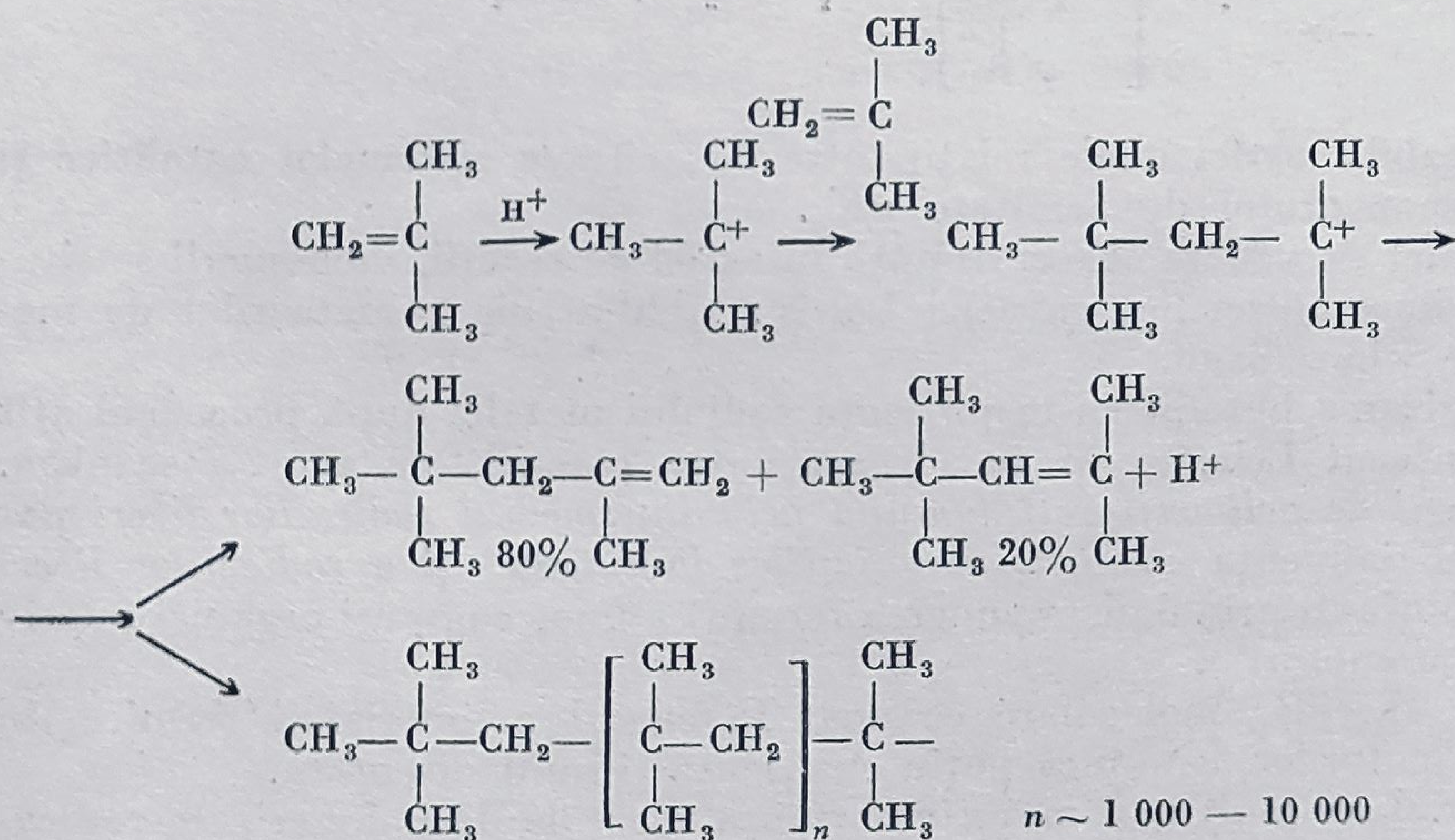
S-au propus unele relații între viteza reacțiilor de acest tip și raportul $\frac{k_i \cdot k_p}{k_t}$, în care intervin concentrația monomerului (la o putere care variază cu condițiile determinărilor), concentrația catalizatorului și după unii autori și concentrația „co-catalizatorului"[1].

Pentru reacția de polimerizare a stirenului în prezența clorurii de aluminiu s-a găsit, de exemplu, o reacție de ordinul I în raport atît cu monomerul cît și cu catalizatorul, iar în prezență de fluorură de bor și în soluție s-au găsit, în funcție de conținutul de apă în sistem, reacții fie de ordinul II fie de ordinul III.

În prezența acizilor protonici (H_2SO_4 etc.) se obțin polimeri inferiori (dimeri, trimeri, tetrameri...), pe cînd în prezența acizilor complecși de tipul celor citați mai înainte și la temperaturi joase se pot obține polimeri superiori. Fenomenul se datorește, pe de o parte, formării esterilor (de exemplu $ROSO_3H$) care nu se disociază la temperaturi joase, iar pe de altă parte faptului că la temperaturi ridicate viteza reacției de întrerupere (3) în schema precedentă este apreciabil mai mare decît viteza reacției de propagare (2). La temperaturi joase raportul dintre aceste viteze se inversează, întrucît viteza reacției de propagare este mare și variază mai puțin cu temperatura.

Fenomenul acesta își găsește o aplicație practică în cazul polimerizării izobutenei, care poate — în funcție de condițiile de lucru — să conducă la polimeri inferiori (izooctenă, dodecene) sau la polimeri superiori (cu greutăți moleculare pînă la 600 000), utilizați ca aditivi pentru lubrifianți[2].

Pot avea loc reacțiile următoare:



---

[1] S-a propus astfel relația:

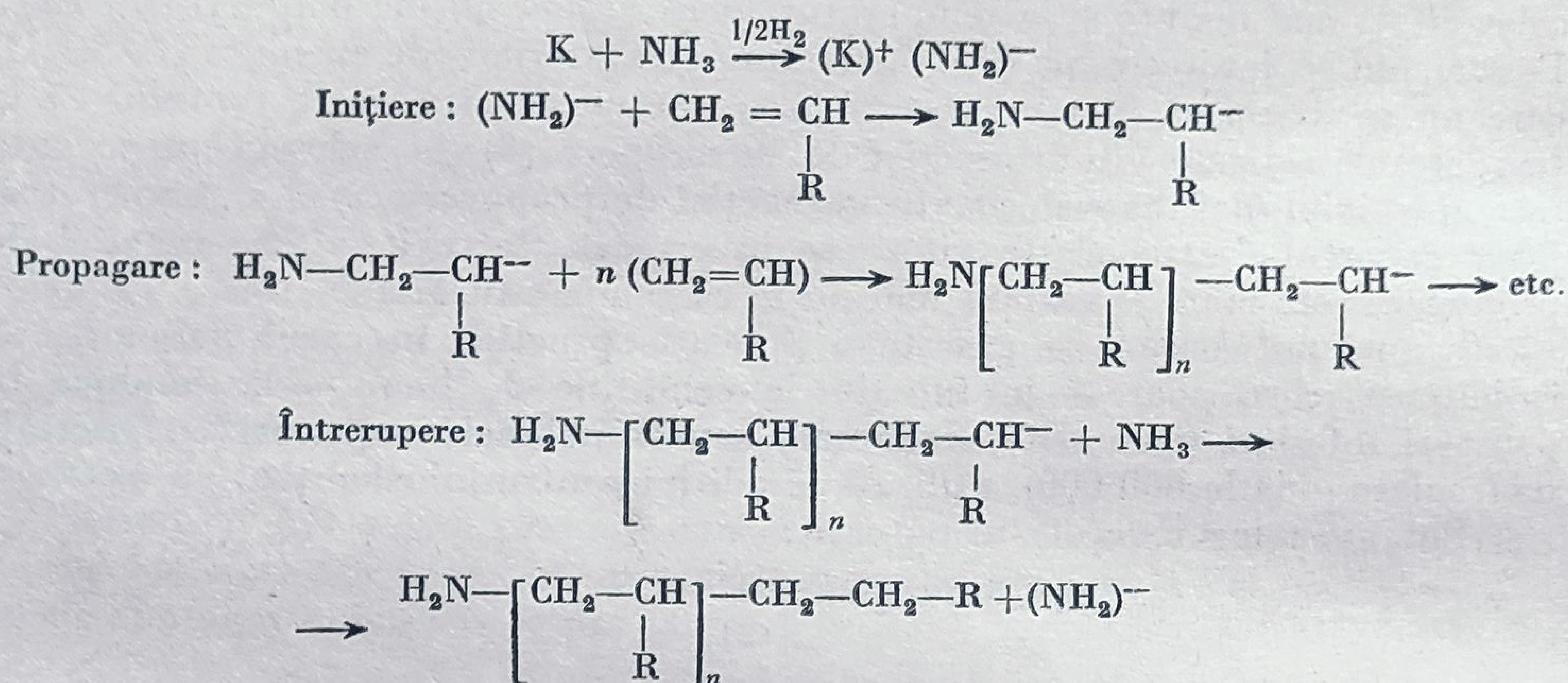
$$\frac{-d\,[\text{monomer}]}{dt} = \frac{k_i \cdot k_p}{k_t} K \cdot [\text{catalizator}] \cdot [\text{co-catalizator}] \cdot [M]^2$$ în care K este constanta de echilibru a reacțiilor de tip: $AH + H_2O \rightleftarrows A^- + (H_3O)^+$ și $[M]$ concentrațiile monomerului (P. Hohenstein, R. Ullman în P. Groggins, *Procese unitare, loc cit.* p. 913).

[2] J. Church, F. Whitmore, R. Mc. Grew J. Am. Cem. Soc. vol. 56 (1934), p. 176. H. Güterbock. *Polizobutilene*. Springer-Verlog, Berlin (1959).

2) *Reacții de polimerizare prin intermediul anionilor*[1]. Deși reacțiile de polimerizare în prezența anionilor erau cunoscute de mult timp, studii sistematice ale cineticii și ale mecanismului lor au început în ultimii ani.

Se cunosc astfel reacții de polimerizare ale olefinelor și ale unor derivați funcționali vinilici în prezența *metalelor alcaline* (Li, Na, K, Rb, Cs, în stare solidă sau dizolvate în amoniac lichid), a *amidurilor alcaline* (de exemplu: KNH_2), a *derivaților alchilici sau arilici ai metalelor alcaline* (de exemplu metil (etil)-sodiu, butil-litiu, naftalin-sodiu), a *derivaților alcoxilici alcalini* (etilat sau butilat de sodiu sau litiu).

În cazul reacțiilor realizate în prezența soluțiilor de metale alcaline în amoniac lichid s-au propus scheme de reacție de felul următor:



S-au stabilit astfel unele relații între eficacitatea sistemelor catalitice și valoarea exponentului de aciditate pK_a.

Din punct de vedere al reactivității în astfel de reacții, monomerii se situează, în ordinea tăriei lor, ca acizi Lewis: nitril-acrilic $>$ metacrilat de metil $>$ stiren $>$ butadienă.

Polimerizarea butadienei în prezența sodiului metalic după procedeul atît de bine cunoscut Lebedev se încadrează între reacțiile cu acest mecanism.

3) *Reacții de polimerizare înlănțuită prin intermediul radicalilor liberi* pot avea loc sub influența *căldurii, a radiațiilor luminoase*[2] și a *radicalilor liberi de inițiere*, obținuți prin descompunerea termică a unor compuși organici relativ instabili („promotori").

Natura speciilor moleculare ce apar în cursul polimerizării termice, în absența promotorilor, este încă puțin cunoscută și mult discutată.

Industrial au mult mai mare importanță reacțiile de polimerizare radicalice inițiate de promotori decît celelalte, întrucît primele permit într-o mai mare măsură controlul procesului de polimerizare.

---

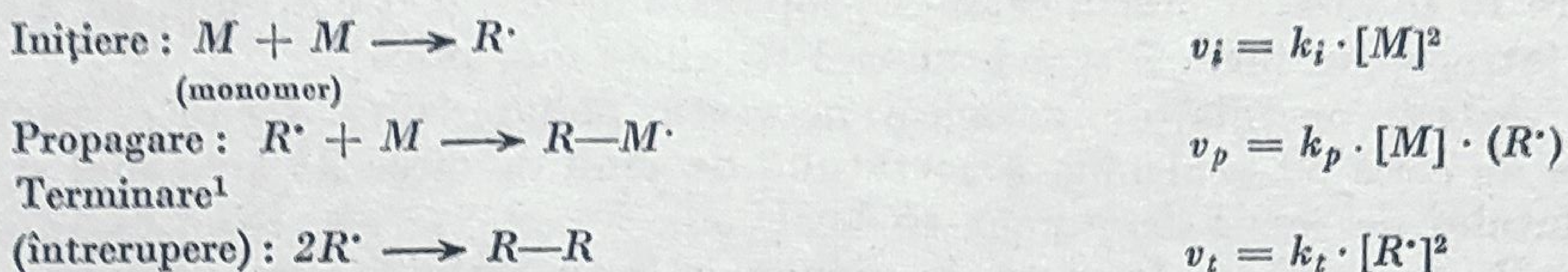
[1] H. Ueltzmann, J. Polymer, Sci. vol. 32, nr. 125 (1958), p. 457. A. Topciev, B. Krențel, L. Stotkaia, *Catalizatori organometalici la polimerizarea olefinelor*, Uspehi himii SSSR nr. 4 (1961), trad. în Anal. rom. sov., vol. 64, nr. 4 (1961).

[2] Radiațiile γ generează simultan radicali și ioni.
F. Dainton, J. Phys. Chem., vol. 52 (1948), p. 490.

Şi în cazul polimerizărilor radicalice se disting etape de inițiere, de propagare şi de întrerupere.

În cazul polimerizărilor termice rezultă, prin ciocnirea bimoleculară a două molecule de monomer — cu conținut bogat în energie datorită temperaturii ridicate —, o singură specie de radicali liberi a căror structură nu este încă bine stabilită.

Într-o schemă simplificată fenomenul poate fi reprezentat astfel :



Inițiere : $M + M \longrightarrow R^{\cdot}$ (monomer) $\qquad v_i = k_i \cdot [M]^2$

Propagare : $R^{\cdot} + M \longrightarrow R{-}M^{\cdot}$ $\qquad v_p = k_p \cdot [M] \cdot (R^{\cdot})$

Terminare[1] (întrerupere) : $2R^{\cdot} \longrightarrow R{-}R$ $\qquad v_t = k_t \cdot [R^{\cdot}]^2$

În care : $[M]$ este concentrația monomerului şi v_i, v_p şi v_t sînt vitezele etapelor de inițiere, propagare şi întrerupere.

În cazul polimerizărilor termice se propune deci pentru etapa de inițiere o ecuație cinetică de ordinul II în raport cu monomerul.

Dacă se admite că viteza reacției de propagare nu depinde de lungimea macroradicalului în curs de creştere şi în primă aproximație se face abstracție de reacțiile care duc la produşi ramificați (de exemplu reacțiile de „transfer de lanț") se poate face ipoteza atingerii unei stări staționare în care viteza de formare a radicalului liber v_i este egală cu viteza dispariției lui v_t prin reacții de întrerupere,

$$v_{inițiere} = v_{terminare},$$

$$\text{deci : } k_{inițiere}\ [M]^2 = k_t \cdot [R^{\cdot}]^2,$$

$$\text{de unde : } [R^{\cdot}] = [M]\sqrt{\frac{k_i}{k_t}}$$

Ținînd seama de această din urmă relație, expresia vitezei de propagare v_p egală în starea staționară cu viteza globală de polimerizare $-\frac{d[M]}{dt}$ devine :

$$-\frac{d\,[M]}{dt} = v_p = k_p \cdot [M]^2\sqrt{\frac{k_i}{k_t}}$$

Gradul de polimerizare notat cu n_p este dat de raportul dintre viteza reacției de propagare v_p şi viteza reacției de întrerupere, deci în cazul polimerizării termice acesta va fi dat de expresia :

$$n_p = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p \cdot [M]^2 \cdot \sqrt{\frac{k_i}{k_t}}}{k_i \cdot [\,M]^2} = \frac{k_p}{k_i} \cdot \sqrt{\frac{k_i}{k_t}}$$

---

[1] În această schemă de principiu s-a prezentat numai unul din tipul de reacții de întrerupere posibile, şi anume acela prin stabilizare. Nu s-au reprezentat, de exemplu, reacții de întrerupere prin disproporționare.

Energia necesară activării dublei legături este însă funcție de natura, de numărul și de distribuția mai mult sau mai puțin simetrică a substituenților atomilor la care se află dubla legătură.[1]

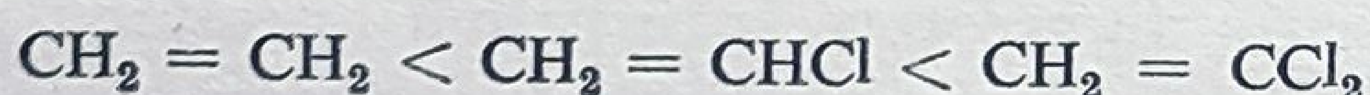
Această energie depinde, de asemenea, de numărul și de așezarea legăturilor nesaturate și, în general, de „gradul“ de nesaturare (numărul de legături duble și triple).[2] În consecință, aceste valori variază în limite largi.

Energia de activare a reacțiilor de inițiere termică variază în general între 10 și 30 kcal/mol, a celor de propagare între 4 și 8 kcal/mol, iar a reacțiilor de întrerupere între 2 și 3 kcal/mol (și chiar mai mică).

Astfel, energia de activare necesară polimerizării termice a stirenului este de circa 30 kcal/mol, a acetatului de vinil de circa 23 kcal/mol și a metacrilatului de metil de numai 16 kcal/mol.

Pentru un număr mare de monomeri s-au stabilit numai relații empirice, calitative, între structură și „capacitatea“ de polimerizare, determinîndu-se în condiții identice viteze relative de polimerizare.

Energia necesară disocierii dublei legături scade cu cît substituenții care se află la atomii dublu legați sînt mai electronegativi; astfel, tendința de polimerizare crește în ordinea:



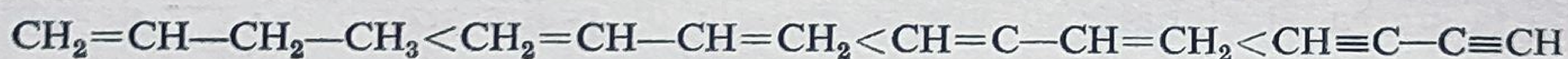
$$CH_2 = CH_2 < CH_2 = CHCl < CH_2 = CCl_2$$

Viteza de polimerizare a 2-3-diclorbutadienei $CH_2=\underset{Cl}{\underset{|}{C}}-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$ este de circa 2 000 de ori mai mare decît a izoprenului $CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}=CH_2$.

Distribuția asimetrică a substituenților mărește de asemenea tendința de polimerizare.

Diclor-etena simetrică $ClHC = CHCl$ se polimerizează mai greu decît clorura de etiliden $CH_2 = CCl_2$.

Gradul de nesaturare mărește și el tendința de polimerizare, așa cum s-a constatat pentru substanțele enumerate în ordinea de mai jos:



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 < CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 < CH{=}C{-}CH{=}CH_2 < CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

Ultimul termen, diacetilena, dă chiar reacții explozive.

În sfîrșit, compușii conținînd duble legături conjugate polimerizează mult mai repede decît aceia cu duble legături izolate. Astfel, hexadiena 1, 3, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ polimerizează mai repede decît hexadiena 1, 5, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$.

Trebuie subliniat că cele mai multe din aceste date se referă la polimerizări termice în absența (nu întotdeauna controlabilă) a promotorilor.

Raportul dintre vitezele de polimerizare ale diferiților monomeri se poate schimba mult în funcție de condițiile de lucru. Astfel, viteza de polimerizare termică și carbocationică (în prezența $AlCl_3$, de exemplu) a etenei este mai mică

---

[1] *C. Marvel și colab.*, J. Am. Chem. Soc., vol. 68 (1946), pp. 722, 736, 1088.

[2] *W. Carothers*, Ind. Eng. Chem., vol. 26 (1934), p. 30; *I. Losev, G. Petrov*, *loc. cit.*

Energia necesară activării dublei legături este însă funcţie de natura, de numărul şi de distribuţia mai mult sau mai puţin simetrică a substituenţilor atomilor la care se află dubla legătură.[1]

Această energie depinde, de asemenea, de numărul şi de aşezarea legăturilor nesaturate şi, în general, de „gradul" de nesaturare (numărul de legături duble şi triple).[2] În consecinţă, aceste valori variază în limite largi.

Energia de activare a reacţiilor de iniţiere termică variază în general între 10 şi 30 kcal/mol, a celor de propagare între 4 şi 8 kcal/mol, iar a reacţiilor de întrerupere între 2 şi 3 kcal/mol (şi chiar mai mică).

Astfel, energia de activare necesară polimerizării termice a stirenului este de circa 30 kcal/mol, a acetatului de vinil de circa 23 kcal/mol şi a metacrilatului de metil de numai 16 kcal/mol.

Pentru un număr mare de monomeri s-au stabilit numai relaţii empirice, calitative, între structură şi „capacitatea" de polimerizare, determinîndu-se în condiţii identice viteze relative de polimerizare.

Energia necesară disocierii dublei legături scade cu cît substituenţii care se află la atomii dublu legaţi sînt mai electronegativi; astfel, tendinţa de polimerizare creşte în ordinea:



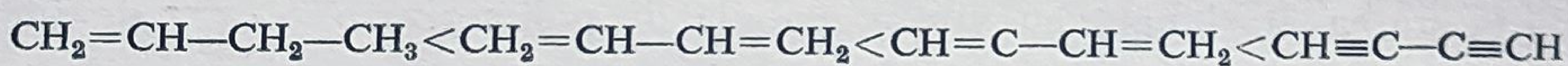
$$CH_2 = CH_2 < CH_2 = CHCl < CH_2 = CCl_2$$

Viteza de polimerizare a 2-3-diclorbutadienei $CH_2{=}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{-}\underset{Cl}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$ este de circa 2 000 de ori mai mare decît a izoprenului $CH_2{=}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\underset{H}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$.

Distribuţia asimetrică a substituenţilor măreşte de asemenea tendinţa de polimerizare.

Diclor-etena simetrică $ClHC = CHCl$ se polimerizează mai greu decît clorura de etiliden $CH_2 = CCl_2$.

Gradul de nesaturare măreşte şi el tendinţa de polimerizare, aşa cum s-a constatat pentru substanţele enumerate în ordinea de mai jos:



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 < CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 < CH{=}C{-}CH{=}CH_2 < CH{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$$

Ultimul termen, diacetilena, dă chiar reacţii explozive.

În sfîrşit, compuşii conţinînd duble legături conjugate polimerizează mult mai repede decît aceia cu duble legături izolate. Astfel, hexadiena 1, 3, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ polimerizează mai repede decît hexadiena 1, 5, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$.

Trebuie subliniat că cele mai multe din aceste date se referă la polimerizări termice în absenţa (nu întotdeauna controlabilă) a promotorilor.

Raportul dintre vitezele de polimerizare ale diferiţilor monomeri se poate schimba mult în funcţie de condiţiile de lucru. Astfel, viteza de polimerizare termică şi carbocationică (în prezenţa $AlCl_3$, de exemplu) a etenei este mai mică

---

[1] *C. Marvel şi colab.*, J. Am. Chem. Soc., vol. 68 (1946), pp. 722, 736, 1088.

[2] *W. Carothers*, Ind. Eng. Chem., vol. 26 (1934), p. 30; *I. Losev, G. Petrov, loc. cit.*

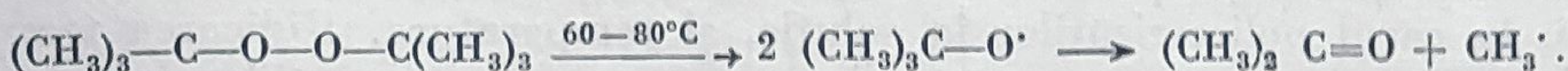
decît a propenei (şi decît a olefinelor superioare), dar în prezenţa catalizatorilor organo-metalici de tipul $Al(C_2H_5)_3$, $Ti\,Cl_4$ (Ziegler), aceste valori se inversează.

4) *Promotorii* sau iniţiatorii de polimerizare, numiţi frecvent, în mod inexact, şi catalizatori, fac parte din următoarele clase de corpi : peroxizi, hidroperoxizi, peracizi organici sau anorganici, unii azo-derivaţi, derivaţi alchilaţi ai metalelor, hexaaril-etani etc. Aceşti compuşi se consumă în cursul reacţiei, iar o parte din molecula lor rămîne fixată la capetele macromoleculei. Dintre cei mai întrebuinţaţi generatori de radicali liberi fac parte : peroxidul de benzoil, care se descompune după schema :



$$C_6H_5{-}CO{-}O{-}O{-}OC{-}C_6H_5 \xrightarrow{80-100°C} 2C_6H_5\cdot COO^{\cdot} \longrightarrow 2C_6H_5^{\cdot} + 2CO_2$$

şi peroxidul de butil terţiar, care se descompune după schema :



$$(CH_3)_3{-}C{-}O{-}O{-}C(CH_3)_3 \xrightarrow{60-80°C} 2\,(CH_3)_3C{-}O^{\cdot} \longrightarrow (CH_3)_2\;C{=}O + CH_3^{\cdot}.$$

Pe scară industrială se întrebuinţează persulfat de potasiu, de sodiu sau de amoniu, hidroperoxid de cumen, peroxid de benzoil, hidroperoxid de butil terţiar, apă oxigenată etc.

Dintre azo-derivaţi se întrebuinţează mai ales aril-alchil-azo-derivaţi, cu formula generală $x{-}C_6H_4{-}CH{-}N{=}N{-}CH{-}C_6H_4 - x$, în care x

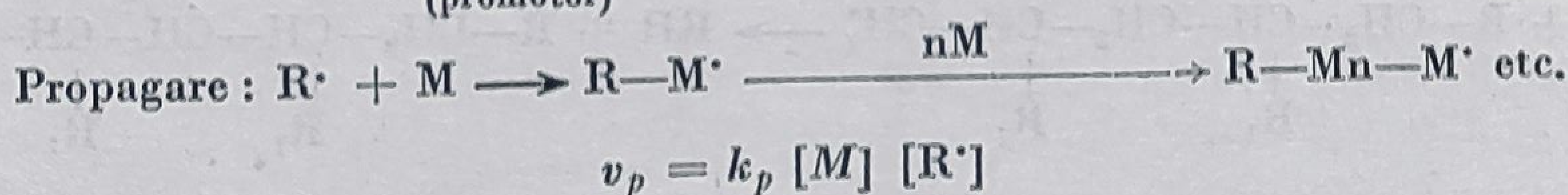


poate fi : H, CH_3, Cl, OH.

În cazul polimerizărilor iniţiate de promotori generatori de radicali liberi se ia în consideraţie următoarea schemă de reacţie înlănţuită, în care s-a notat cu P promotorul, cu M monomerul, cu $R^{\cdot}$ radicalii liberi de iniţiere şi cu $R\text{-}M^{\cdot}$ radicalii liberi de propagare :



Iniţiere : $P \longrightarrow 2R^{\cdot}$ (promotor) $\qquad v_i = k_i \cdot [P]$



Propagare : $R^{\cdot} + M \longrightarrow R{-}M^{\cdot} \xrightarrow{nM} R{-}Mn{-}M^{\cdot}$ etc.

$$v_p = k_p\,[M]\,[R^{\cdot}]$$



Terminare (întrerupere) : $2R^{\cdot} \longrightarrow R{-}R \qquad v_t = k_t \cdot [R^{\cdot}]^2$

În stare staţionară : $v_i = v_t$,

deci $k_i\,[P] = k_t\,[R^{\cdot}]^2$

de unde $[R^{\cdot}] = \sqrt{\frac{k_i}{k_t}\cdot[P]}$

şi mai departe :

$$v_p = k_p \cdot [R^{\cdot}] \cdot [M] = k_p\,[M]\sqrt{\frac{k_i}{k_t}\cdot[P]}$$

Gradul de polimerizare (n_p) este în acest caz dat de relaţia :

$$n_p = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p\,[M]}{\sqrt{k_i \cdot k_t \cdot [P]}}.$$

Din relațiile de mai sus se vede că, în absența altor reacții paralele posibile, viteza globală de polimerizare este, în cazul polimerizării radicalice, direct proporțională cu puterea întîi a concentrației monomerului (reacției de ordinul I în raport cu monomerul) și cu rădăcina pătrată a concentrației promotorului. Reacția de inițiere este în acest caz de ordinul I în raport cu concentrația promotorului, iar reacția de terminare (întrerupere) de ordinul II în raport cu macroradicalii care iau naștere în cursul reacției de propagare.

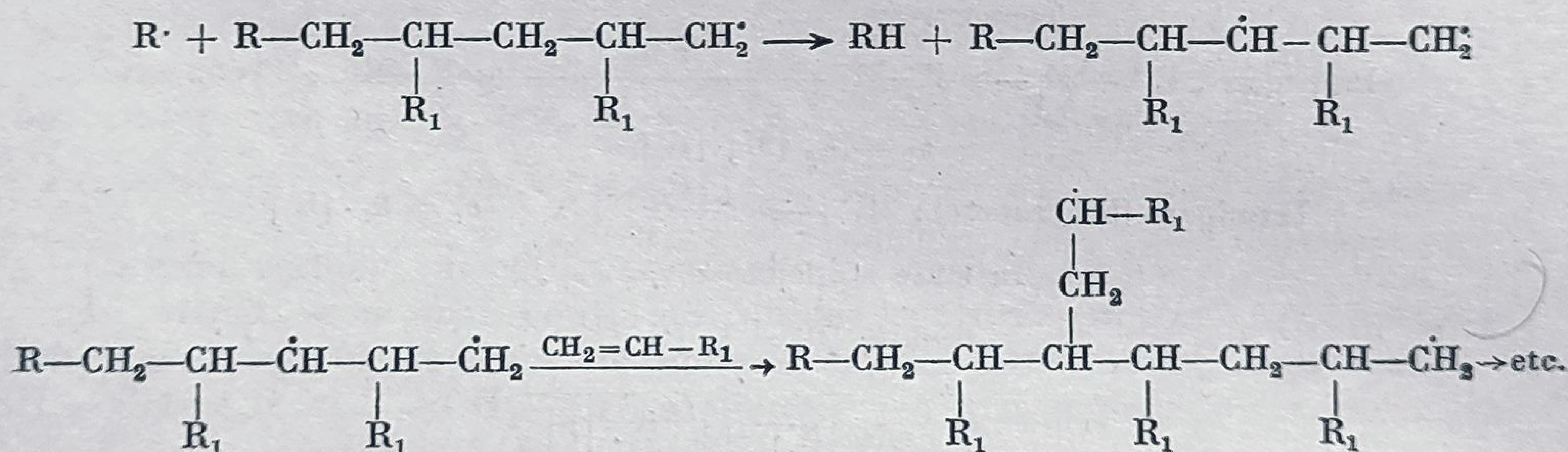
În aceleași condiții, gradul de polimerizare este invers proporțional cu rădăcina pătrată a concentrației promotorului. Cu alte cuvinte, gradul de polimerizare este cu atît mai mic, cu cît concentrația de radicali liberi produși în unitatea de timp, de către promotor, este mai mare.

Concentrația de radicali liberi este funcție și de o serie de alți factori în afară de concentrația promotorului. Printre aceștia se pot cita natura solventului, în cazul polimerizărilor în soluție, și temperatura. Ridicarea temperaturii determină o creștere procentuală mai mare a vitezei reacțiilor de terminare (întrerupere) decît a vitezei reacțiilor de propagare și duce la o scădere corespunzătoare a gradului de polimerizare.

Cinetica reacțiilor de polimerizare este mult complicată de reacțiile de „transfer de lanț" posibile simultan, reacții care au fost omise în ipoteza de simplificare precedentă.

Macroradicalul în curs de creștere poate da reacții de acest tip fie cu *solventul*, fie cu *monomerul*, fie cu *polimerul* macromolecular, fie cu unele *impurități* existente în mediul de reacție. În general, prin reacțiile de transfer de lanț dintre macroradicalul în curs de creștere și unii solvenți (hidrocarburi, derivați halogenați) iau naștere radicali liberi săraci în energie, care nu pot iniția alte lanțuri de reacții, astfel încît rezultă grade de polimerizare mici.

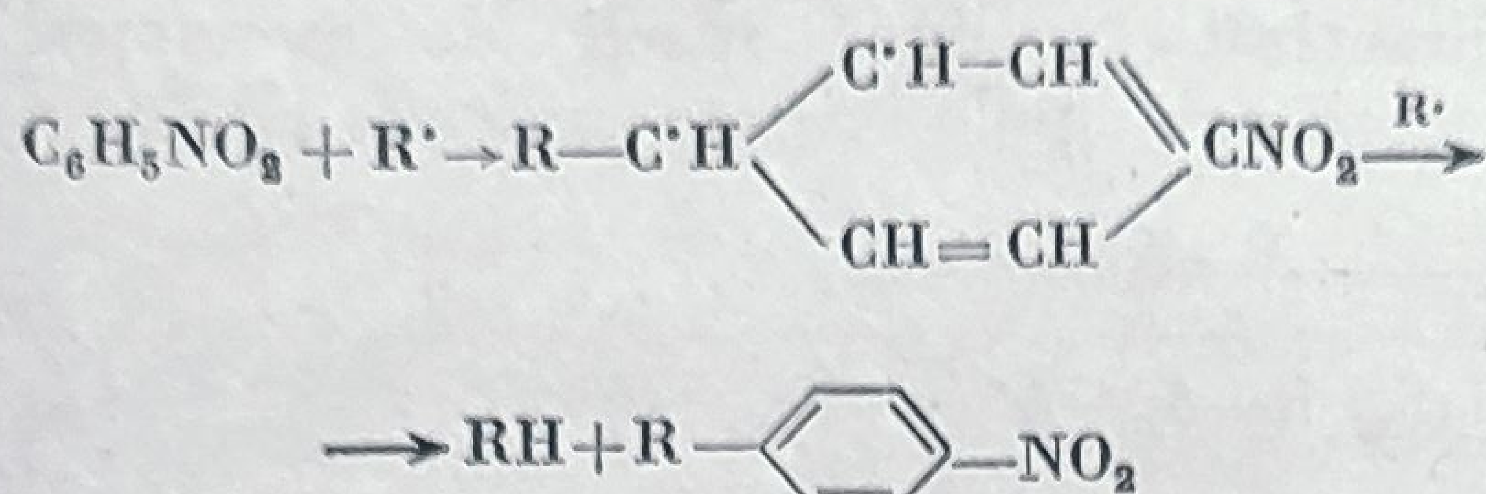
Reacțiile de transfer de lanț care au loc între macroradicali conduc la macromolecule cu structuri ramificate, așa cum se vede în exemplul de mai jos :

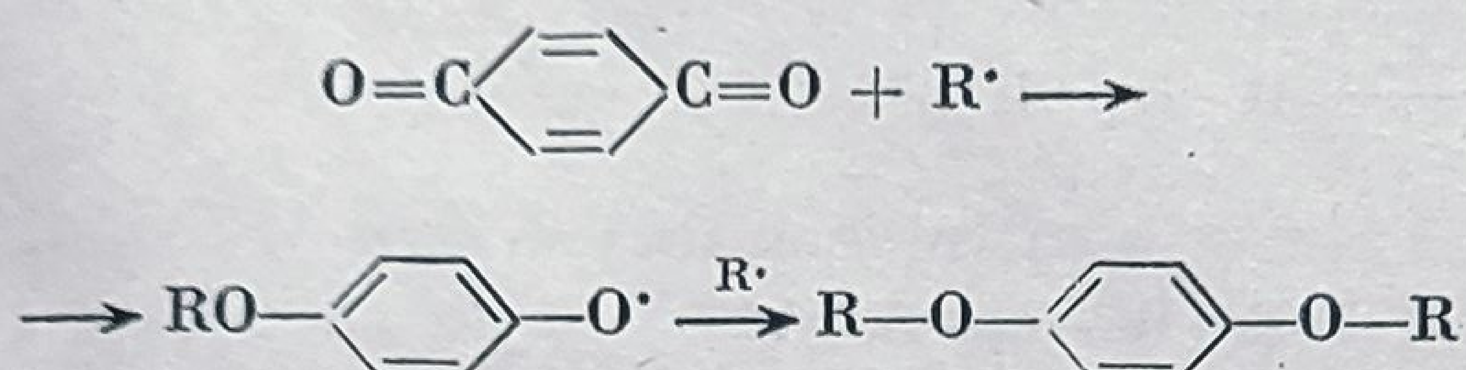


În reacțiile de transfer de lanț de tipul acesta numărul de radicali liberi din sistem nu variază.

Unele tipuri de reacții de transfer de lanț sînt utilizate tehnologic, fie pentru a menține viteza de reacție între anumite limite, ușor controlabile, fie pentru a obține anumite grade de polimerizare medii. Sub numele de „regulatori" sau de „modificatori" se pot utiliza în acest scop mercaptani (dodecilmercaptani $CH_3 - (CH_2)_{10}-SH$) sau derivați halogenați (CCl_4).

O altă serie de compuşi (denumiţi inhibitori, întîrzietori) reacţionează cu radicalii liberi, astfel încît nu mai pot avea loc reacţii de propagare, aşa cum se vede, de exemplu, în cazul nitrobenzenului:





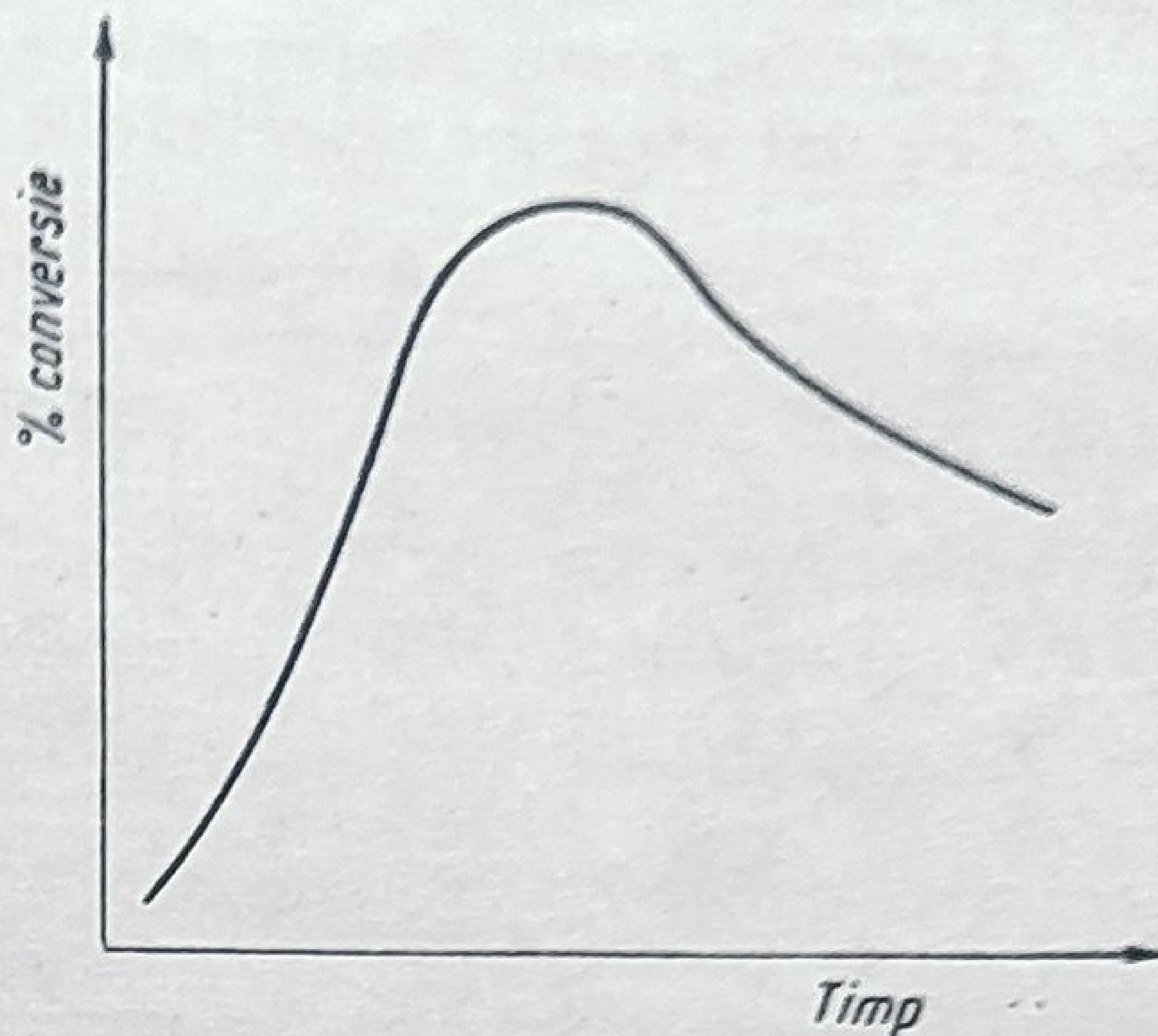


Fig. 136. Variaţia conversiei procentuale în polimeri cu timpul, în cazul unei polimerizări rapide.

sau în cazul benzochinonei (care se formează chiar în mediul de reacţie prin oxidarea hidrochinonei):

$$O{=}C\langle C_4H_4\rangle C{=}O + R^{\cdot} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RO{-}C_6H_4{-}O^{\cdot} \xrightarrow{R^{\cdot}} R{-}O{-}C_6H_4{-}O{-}R$$

Se utilizează astfel de inhibitori pentru conservarea monomerilor, pentru a mări perioada de inducţie sau pentru a opri brusc un proces de polimerizare.

Influenţa condiţiilor de lucru asupra vitezei de polimerizare este reprezentată în graficul din figurile 136—138, în care se indică, în principiu, forma curbei ce reprezintă variaţia conversiei procentuale în polimeri cu timpul.

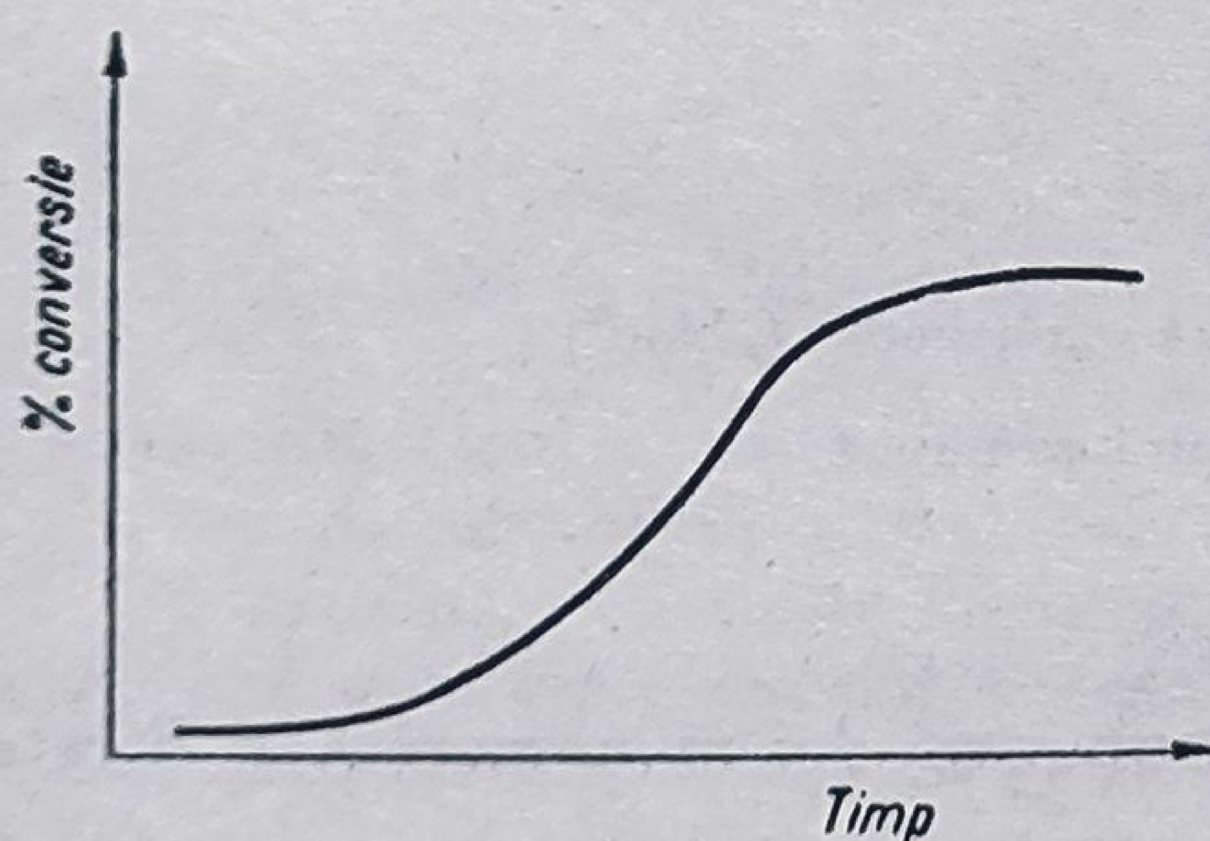


Fig. 137. Variaţia conversiei procentuale în polimeri, în cazul unei polimerizări în prezenţa inhibitorilor.

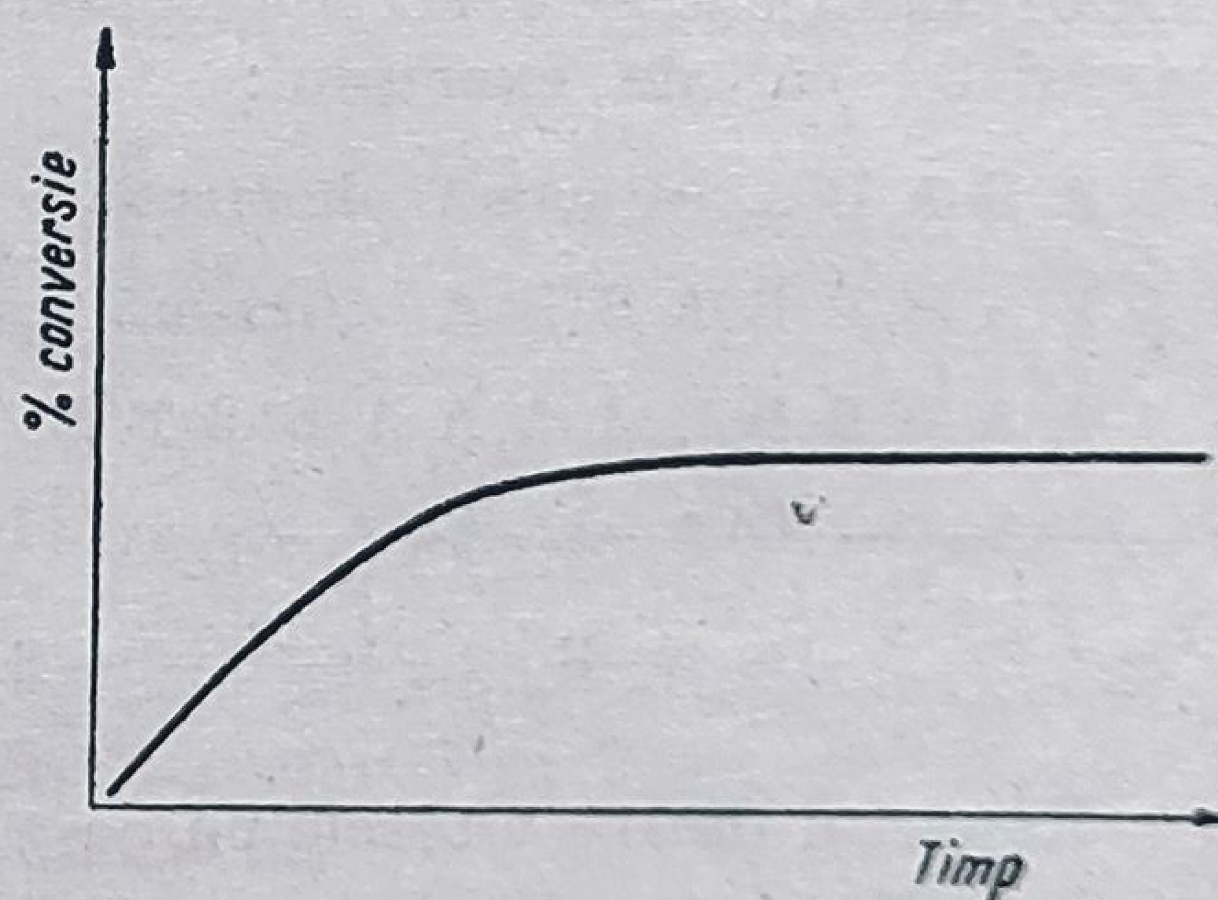
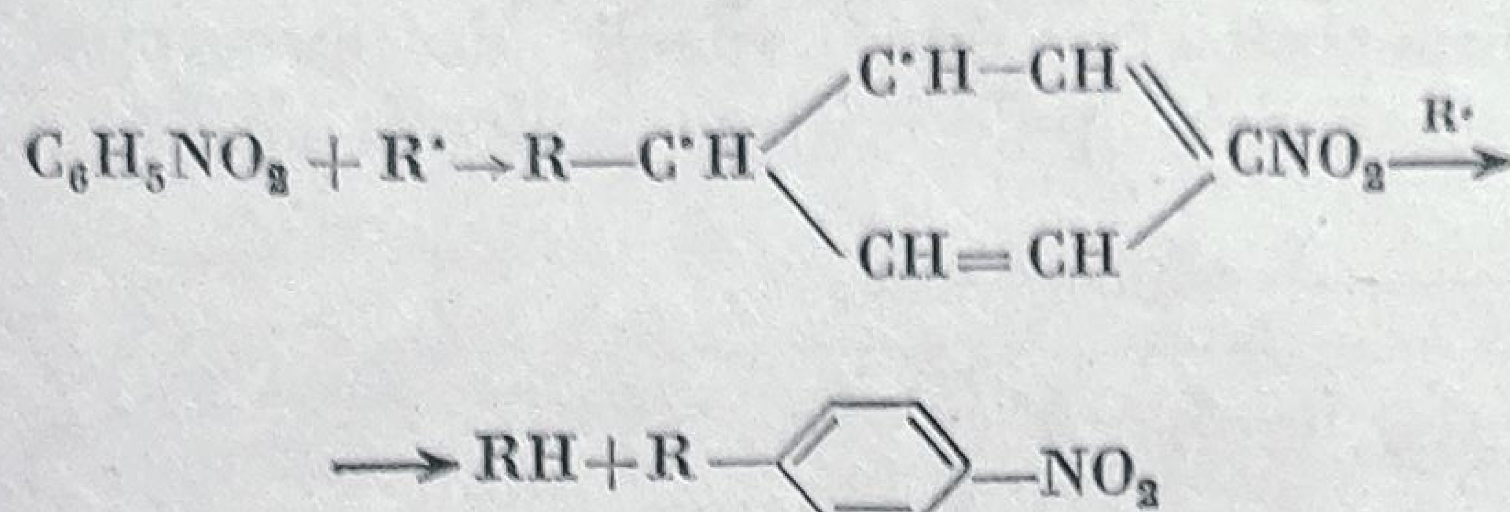


Fig. 138. Variaţia conversiei procentuale în polimeri în prezenţa unui „regulator".

5) *Copolimerizarea* [1]. Polimerizarea simultană a doi sau a mai multor monomeri poate duce la formarea unui compus macromolecular („copolimer")

[1] L. Barg, *loc. cit.*; I. Losev, G. Petrov, *loc. cit.*; Alfrey, Bohrer, Mark, *Copolimerizare*, Interscience, New-York (1952).

O altă serie de compuşi (denumiţi inhibitori, întîrzietori) reacţionează cu radicalii liberi, astfel încît nu mai pot avea loc reacţii de propagare, aşa cum se vede, de exemplu, în cazul nitrobenzenului :



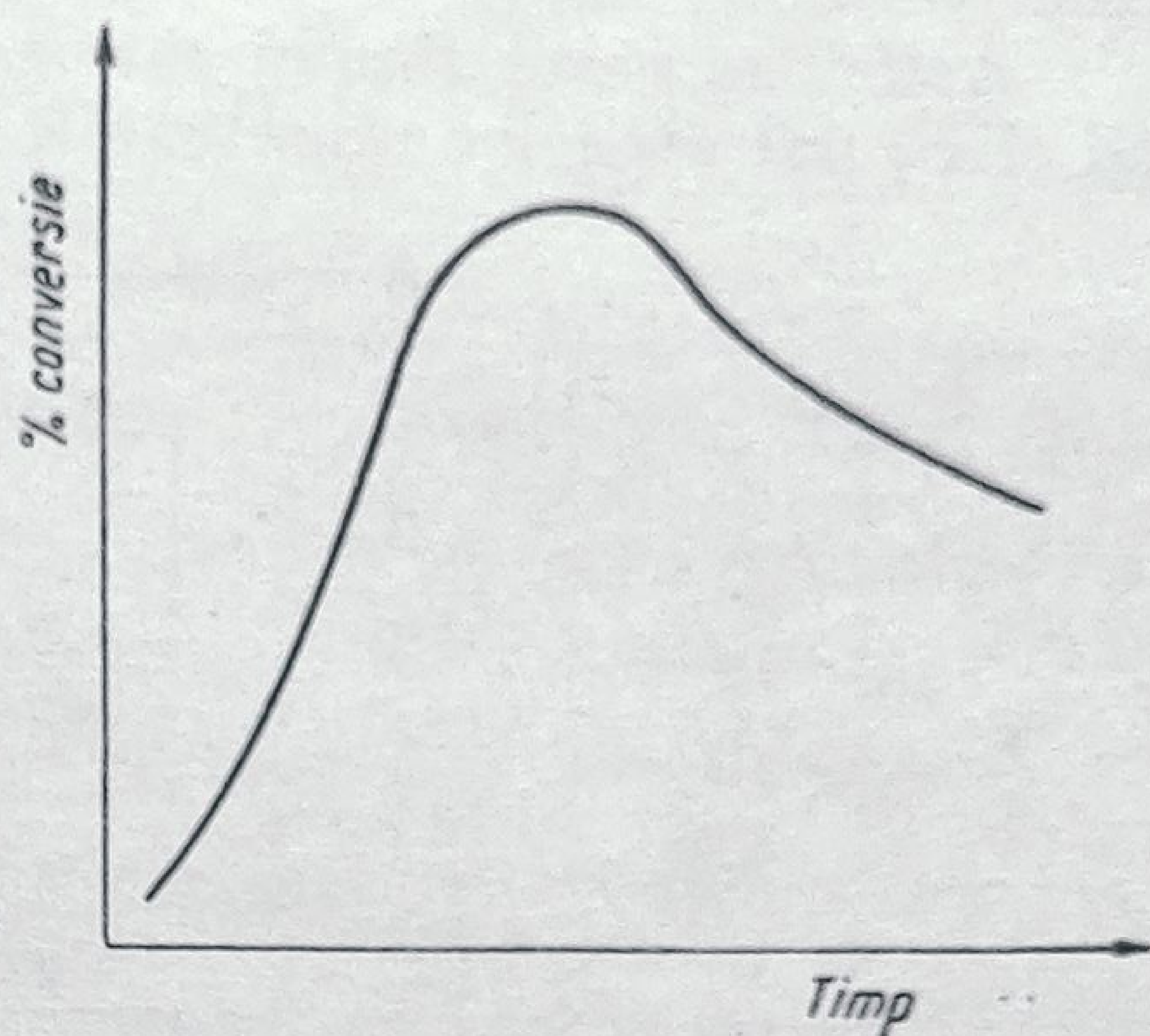
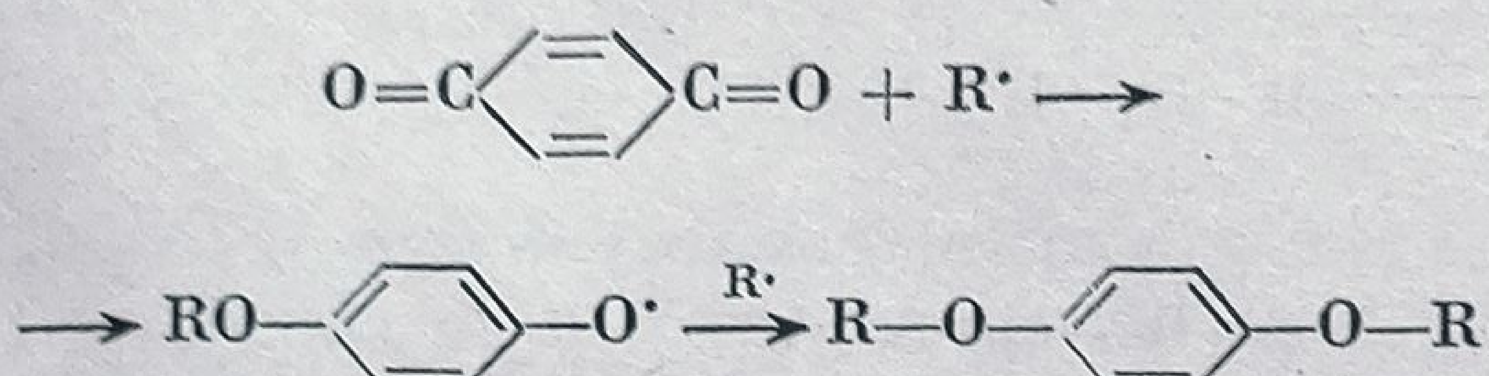


Fig. 136. Variaţia conversiei procentuale în polimeri cu timpul, în cazul unei „polimerizări rapide.

sau în cazul benzochinonei (care se formează chiar în mediul de reacţie prin oxidarea hidrochinonei) :



Se utilizează astfel de inhibitori pentru conservarea monomerilor, pentru a mări perioada de inducţie sau pentru a opri brusc un proces de polimerizare.

Influenţa condiţiilor de lucru asupra vitezei de polimerizare este reprezentată în graficul din figurile 136—138, în care se indică, în principiu, forma curbei ce reprezintă variaţia conversiei procentuale în polimeri cu timpul.

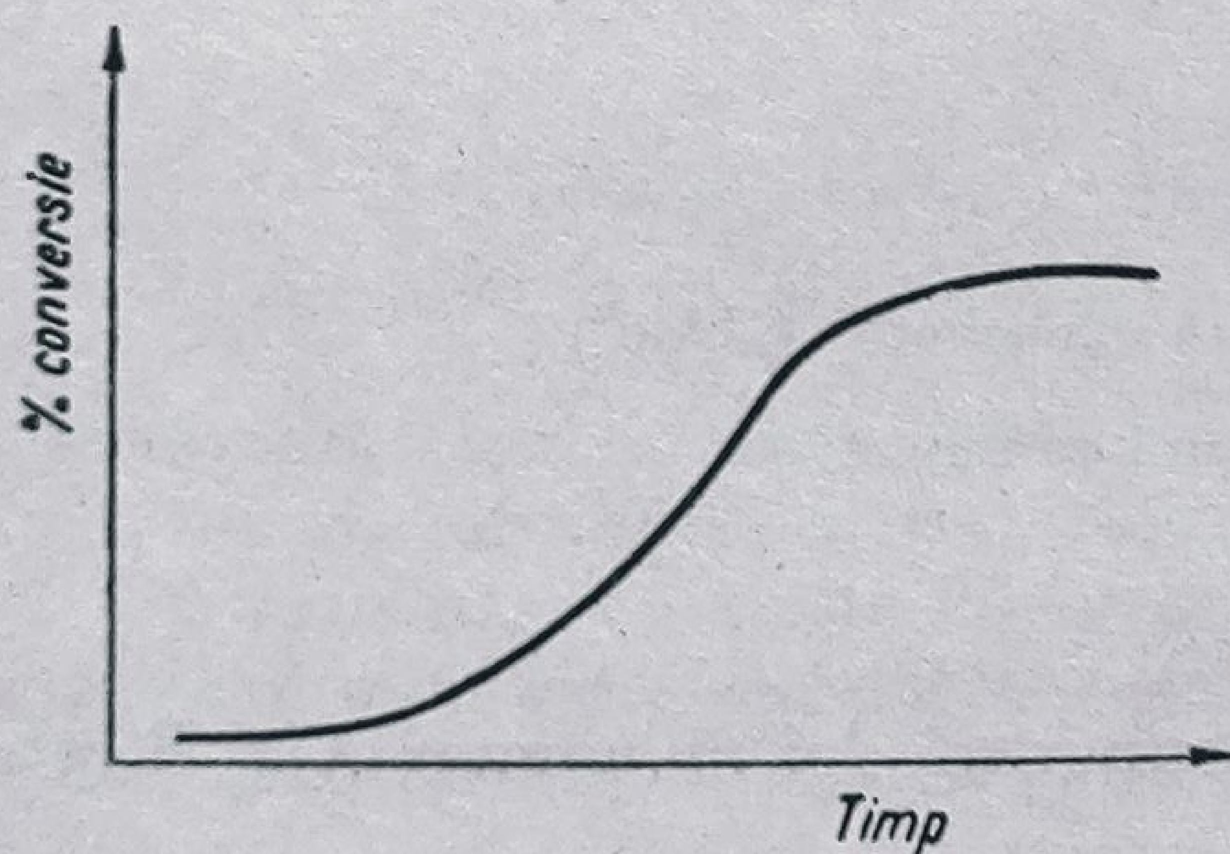


Fig. 137. Variaţia conversiei procentuale în polimeri, în cazul unei polimerizări în prezenţa inhibitorilor.

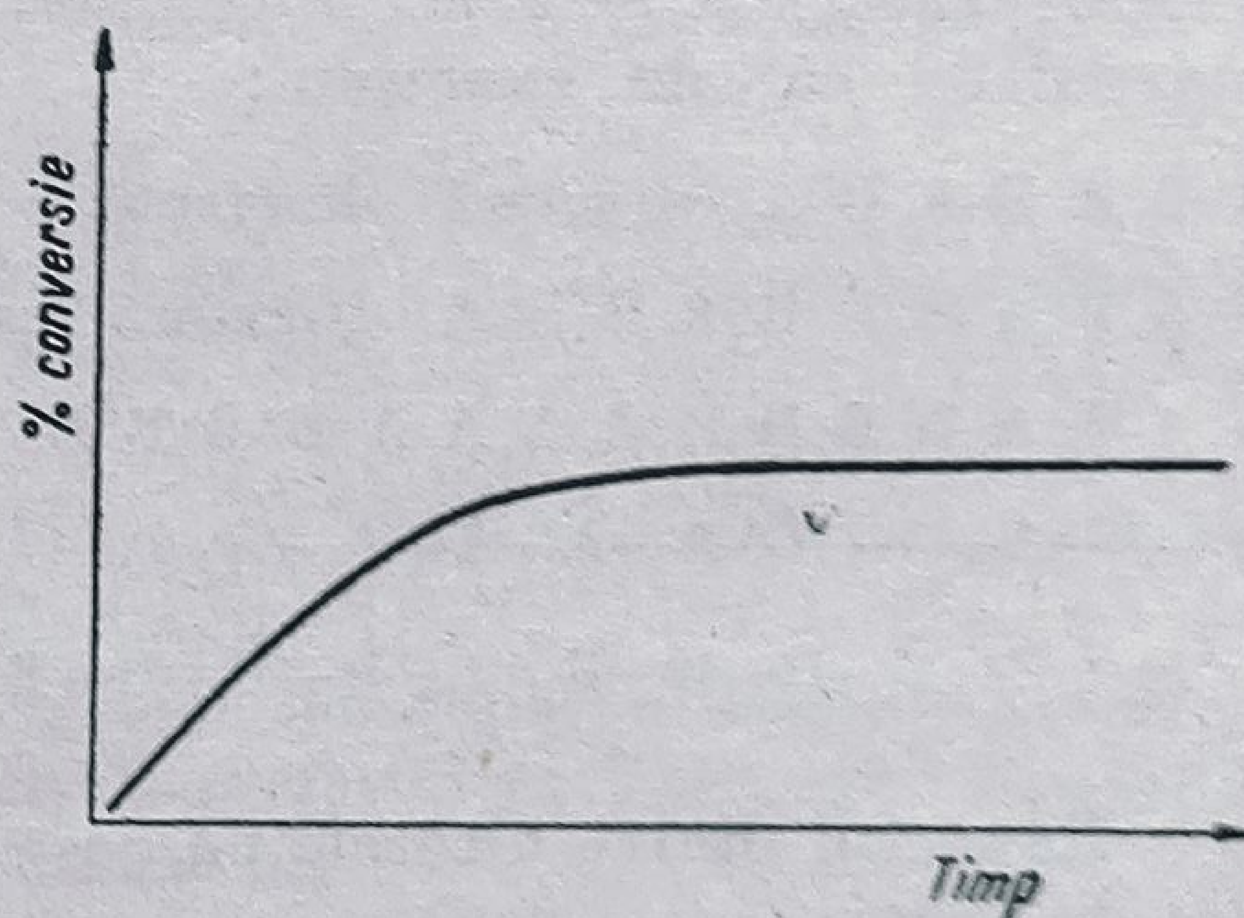


Fig. 138. Variaţia conversiei procentuale în polimeri în prezenţa unui „regulator".

5) *Copolimerizarea* [1]. Polimerizarea simultană a doi sau a mai multor monomeri poate duce la formarea unui compus macromolecular („copolimer")

---

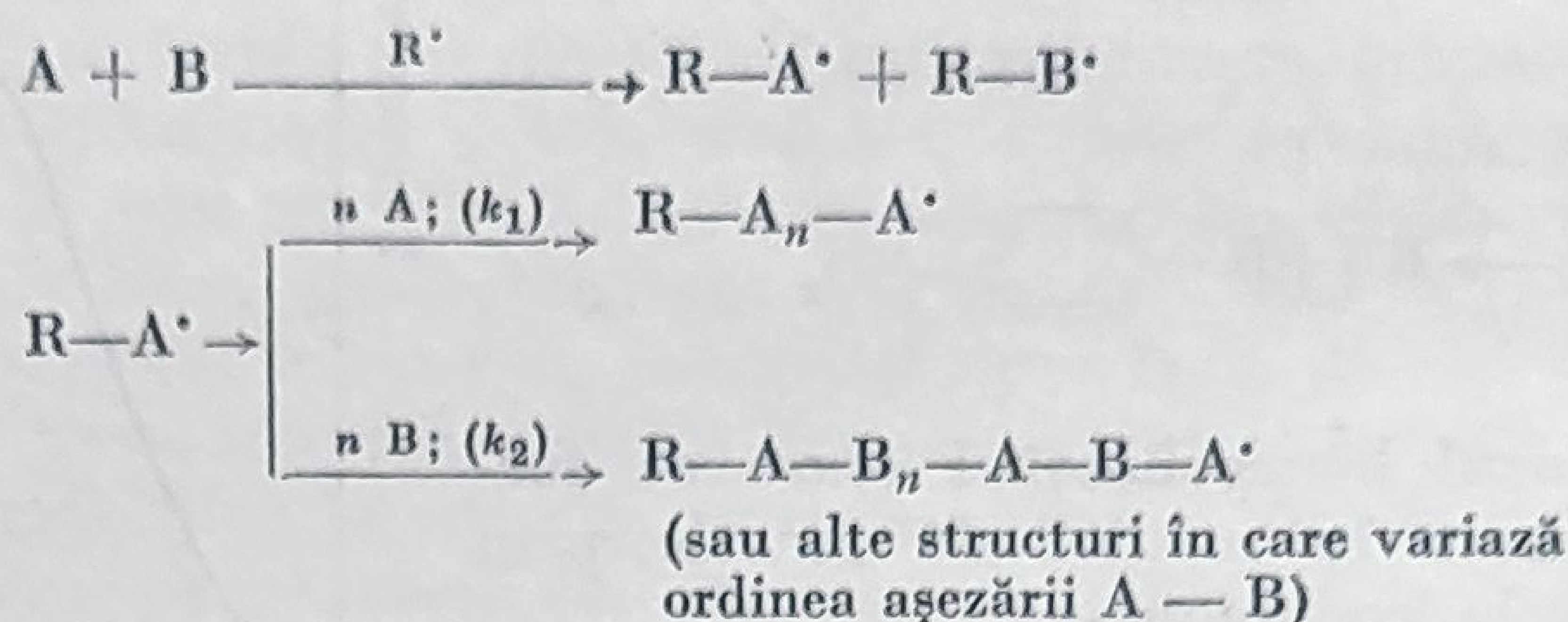
[1] L. Barg, *loc. cit.*; I. Losev, G. Petrov, *loc. cit.*; Alfrey, Bohrer, Mark, *Copolimerizare*, Interscience, New-York (1952).

care conţine în anumite proporţii şi într-o anumită ordine elementele de structură corespunzătoare monomerilor intraţi în reacţie.

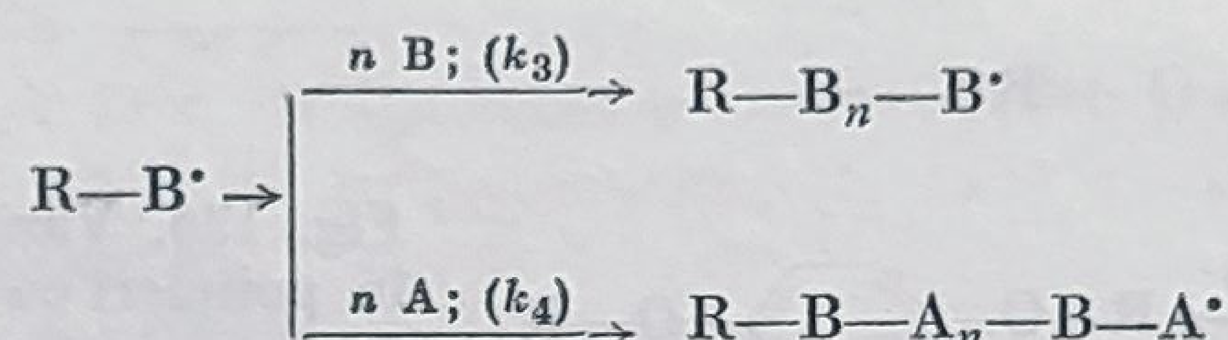
Pe lîngă copolimer se mai pot forma, în proporţii variabile, şi polimerii corespunzători fiecăruia din monomerii prezenţi.

Astfel, în cazul simplu al copolimerizării a două specii de monomeri (*A* şi *B*) pot avea loc următoarele reacţii principale iniţiate radicalic (R˙) :

$$A + B \xrightarrow{R^\cdot} R—A^\cdot + R—B^\cdot$$



şi



Compoziţia amestecului de compuşi macromoleculari rezultaţi va fi determinată de valorile relative ale constantelor de viteză k_1, k_2, k_3, k_4 ale reacţiilor luate în consideraţie în schema de mai sus.

Valoarea acestora este funcţie, la o anumită temperatură, şi de raportul concentraţiei monomerilor.

În funcţie de raportul dintre vitezele acestor diferite reacţii posibile vor putea rezulta catene macromoleculare cu structuri foarte variate, regulate sau neregulate, ca, de exemplu :

A B A B A B ... structură alternantă

A A B A B B B A B B A structură neregulată

A A A A B B B B A A A A B B B B structură „pachet“ („bloc“)

```
A—A—A—A—A—A—A—A—A—          structură ramificată
    |              |
    B—B—B—B—B      B—B—B—B
```

Raportul dintre vitezele cu care se consumă cei doi monomeri A şi B este dat de relaţia :

$$\frac{d\,[A]}{d\,[B]} = \frac{[A] \cdot k_4 \cdot [k_1 \cdot [A] + k_2 \cdot [B]]}{[B] \cdot k_2 \cdot [k_3 \cdot [B] + k_4 \cdot [A]]}$$

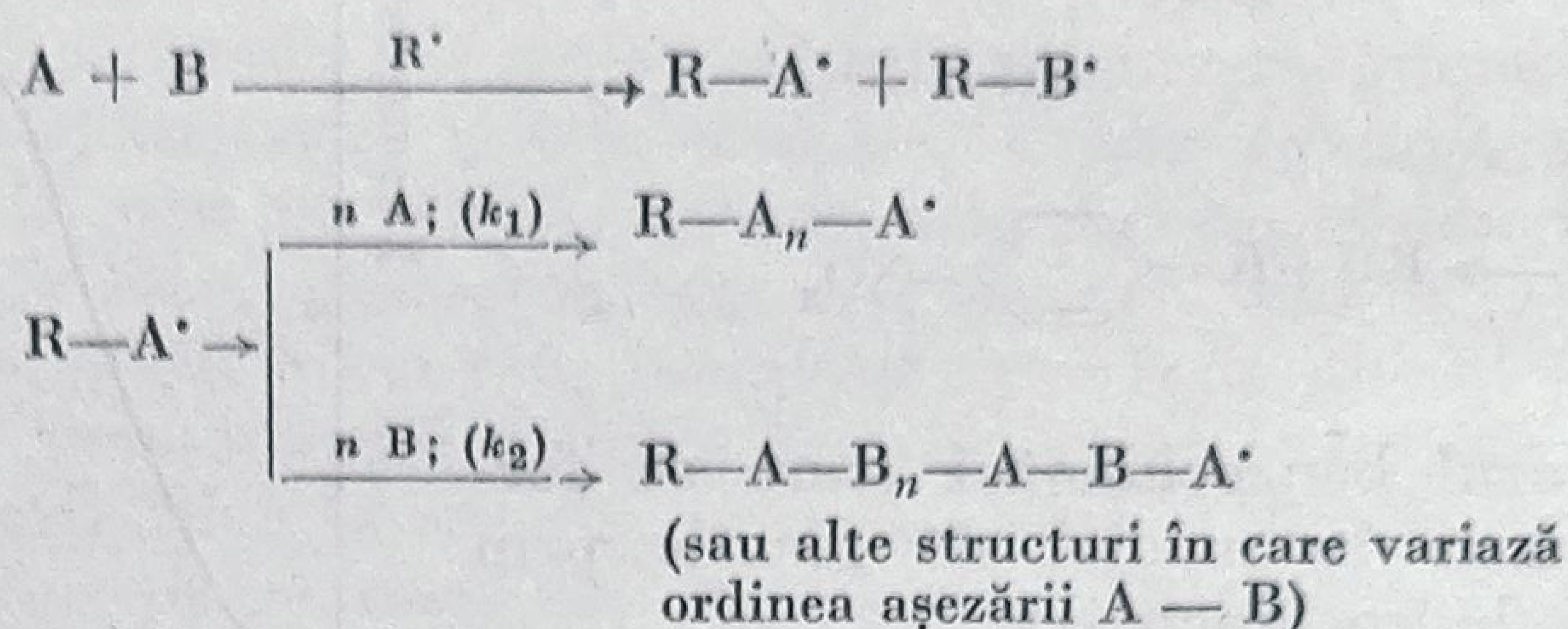
Compoziţia copolimerului este funcţie de raportul molar dintre cei doi monomeri şi poate fi uneori prevăzută aproximativ din concentraţiile iniţiale ale acestora.

Cinetica reacţiilor de copolimerizare pune numeroase probleme particulare diverselor sisteme posibile, probleme care ies din cadrul acestui curs.

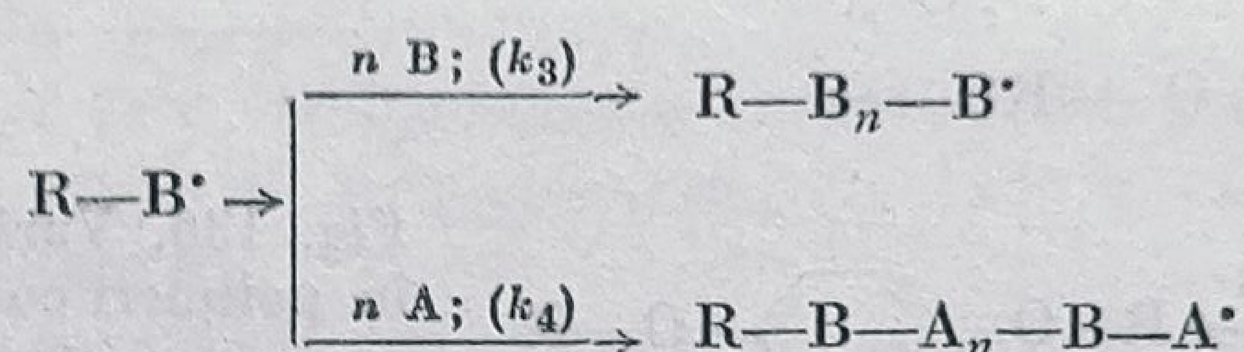
care conţine în anumite proporţii şi într-o anumită ordine elementele de structură corespunzătoare monomerilor intraţi în reacţie.

Pe lîngă copolimer se mai pot forma, în proporţii variabile, şi polimerii corespunzători fiecăruia din monomerii prezenţi.

Astfel, în cazul simplu al copolimerizării a două specii de monomeri (*A* şi *B*) pot avea loc următoarele reacţii principale iniţiate radicalic (R˙):



şi



Compoziţia amestecului de compuşi macromoleculari rezultaţi va fi determinată de valorile relative ale constantelor de viteză k_1, k_2, k_3, k_4 ale reacţiilor luate în consideraţie în schema de mai sus.

Valoarea acestora este funcţie, la o anumită temperatură, şi de raportul concentraţiei monomerilor.

În funcţie de raportul dintre vitezele acestor diferite reacţii posibile vor putea rezulta catene macromoleculare cu structuri foarte variate, regulate sau neregulate, ca, de exemplu:

A B A B A B ... structură alternantă

A A B A B B B A B B A structură neregulată

A A A A B B B B A A A A B B B B structură „pachet" („bloc")

A—A—A—A—A—A—A—A—A— structură ramificată
(with branches B—B—B—B—B and B—B—B—B)

Raportul dintre vitezele cu care se consumă cei doi monomeri A şi B este dat de relaţia:

$$\frac{d\,[A]}{d\,[B]} = \frac{[A]\cdot k_4\cdot[k_1\cdot[A]+k_2\cdot[B]]}{[B]\cdot k_2\cdot[k_3\cdot[B]+k_4\cdot[A]]}$$

Compoziţia copolimerului este funcţie de raportul molar dintre cei doi monomeri şi poate fi uneori prevăzută aproximativ din concentraţiile iniţiale ale acestora.

Cinetica reacţiilor de copolimerizare pune numeroase probleme particulare diverselor sisteme posibile, probleme care ies din cadrul acestui curs.

Cu titlu de orientare se vor menționa în tabela 51 numai valorile vitezelor *relative* de polimerizare radicalică $\left(v_1 = \frac{k_1}{k_2} \text{ și } v_2 = \frac{k_3}{k_4}\right)$ pentru cîteva sisteme binare de monomer de importanță industrială.

Tabela 51

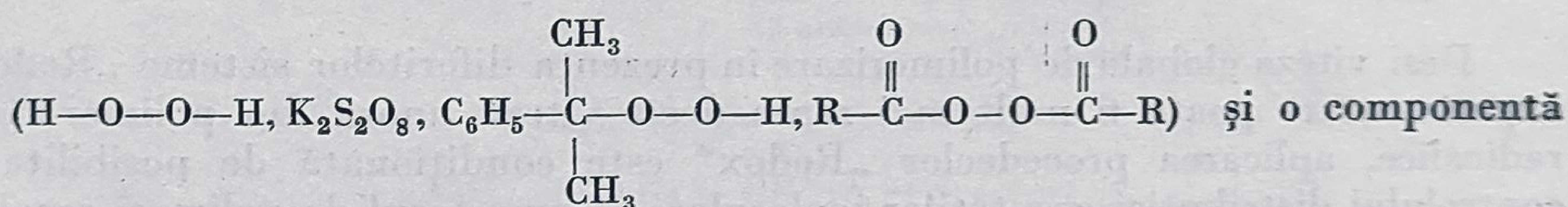
Viteze relative de reacție la polimerizare

A	B	V_1	V_2	t, °C
Stiren	Butadienă	0,78	1,39	60
Clorură de vinil	Acetat de vinil	2,01	0,3	68
Clorură de vinil	Izobutenă	2,05	0,08	60
Acrilo-nitril	Metil-stiren	0,06	0,01	75

6) *Reacții de polimerizare în prezența sistemelor de „oxidoreducere"* (Redox)[1]. Necesitatea de a mări extrem de rapid producția de cauciuc sintetic în cursul celui de-al doilea război mondial a dus la aplicarea pe scară industrială a sistemelor de oxidoreducere pentru inițierea reacțiilor de polimerizare și copolimerizare.

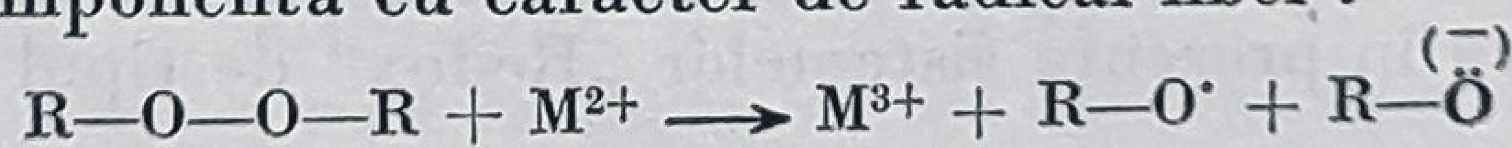
De fapt, acest fenomen a fost descoperit incidental mai înainte, în cursul unor încercări de eliminare a efectului inductiv al oxigenului.

Inițierea în prezența sistemelor de oxidoreducere se datorește radicalilor liberi formați în cursul unei reacții de oxidoreducere a unui sistem catalitic. Sisteme de acest fel sînt formate dintr-o componentă cu caracter peroxidic:



reducătoare (ioni ai metalelor tranziționale ca, de exemplu, Fe^{2+}, Ag^{+}, Ti^{3+}, Cu^{2+}, uneori sub formă de pirofosfați micști etc.

În general, se admite că în primă etapă au loc ruperea legăturii O—O și transferul unui electron, către metal, formîndu-se astfel pe lîngă ionii existenți în sistem și o componentă cu caracter de radical liber:



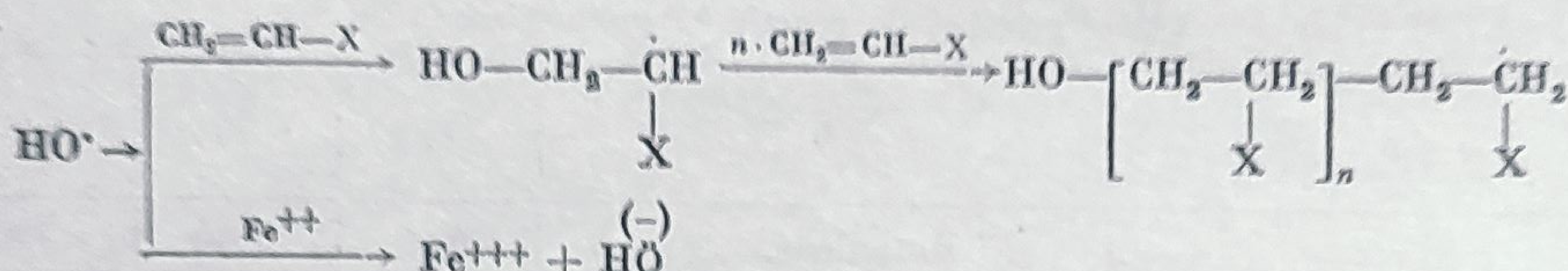
$$R—O—O—R + M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + R—O^{\cdot} + R—\overset{(-)}{O}$$

[1] W. Kern, *Macromoleculare Chemie*, vol. 1 (1948), p. 199;
I. Kollthoff, A. Meddim, J. Polymer Sci., vol. 6 (1951), pp. 189, 209;
O. Bacon, Quarterly Review (1955), p. 287;
A. Levin, T. Fabrikant, J. Prikladnoi himii SSSR, vol. 2 (1947), p. 16;
J. Baxendale, M. Evans, G. Park, Trans. Faraday Soc., vol. 42 (1946), p. 155;
G. Burnett, *Mecanismul reacțiilor de polimerizare*, Interscience, London (1954), p. 303;
A. Dolgoplosk, E. Tingokova, Gummi u. Asbest (1959), p. 582.

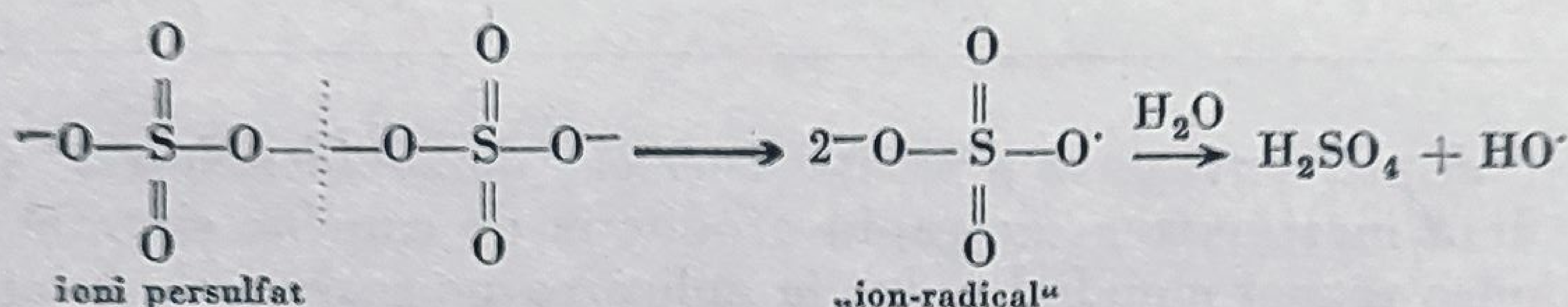
Unul din cele mai cunoscute sisteme „Redox" este sistemul apă oxigenată-sulfat feros (reactiv Fenton) în care au loc reacțiile:



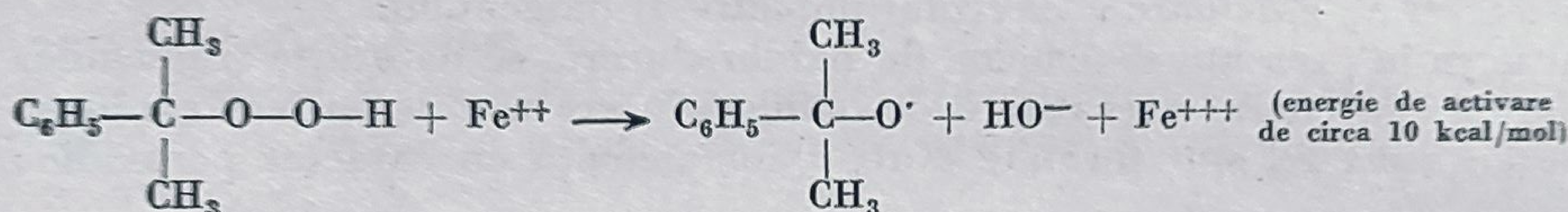
Radicalii liberi hidroxil sînt cei mai reactivi și pot să inițieze reacții de polimerizare ale compușilor vinilici, fie să dea reacții de transfer de electroni cu metalul[1]:



În mod analog, ionul persulfat ($S_2O_8^{--}$) (oxidant) poate, în prezența ionului tiosulfat ($S_2O_3^{--}$) reducător, să formeze componente cu caracter atît radicalic cît și ionic. Una din schemele de reacție propuse [2] este dată mai jos:



De asemenea, pentru sistemul „Redox" hidroperoxid de cumen-sulfat feros s-a propus următoarea schemă de reacție:



Deși viteza globală de polimerizare în prezența diferitelor sisteme „Redox" experimentate poate fi mult mai mare decît viteza unora din polimerizările radicalice, aplicarea procedeelor „Redox" este condiționată de posibilitatea controlului distribuției greutăților moleculare în amestecul de polimeri omologi și de structura lor sterică.

În această privință, datele actuale nu sînt concludente[3].

După unii autori[4] viteza de polimerizare în prezența sistemelor „Redox" este mare, în special pentru derivați vinilici solubili în apă, avînd polaritate mare (de exemplu nitrilul acrilic) și ceva mai mică pentru diene. Etena polimerizează foarte greu în prezența sistemelor „Redox" de tipul celor citate mai înainte.

---

[1] Se pare că viteza reacției de inițiere a polimerizării este de circa 5 ori mai mare decît viteza reacției de transfer de electroni. De altfel se menține de obicei o concentrație foarte mică în ioni Fe^{++}.

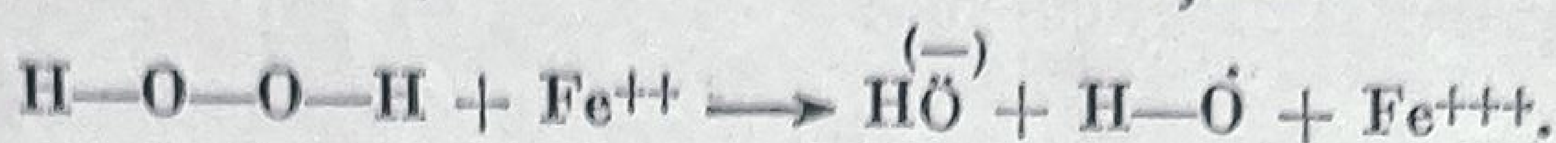
[2] R. Bacon, Quarterly Review (1955), p. 287.

[3] Copolimerul butadienă-stiren obținut în prezența sistemelor „Redox" are structuri alternative cis-trans.

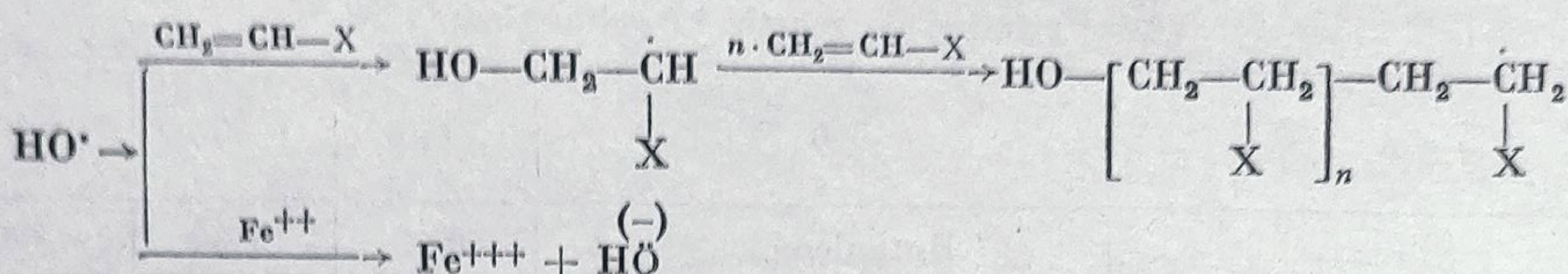
XX. Ind. Eng. Chem., vol. 44 (1952), p. 724.

[4] Landler, Chim. et Ind. (1954), p. 664.

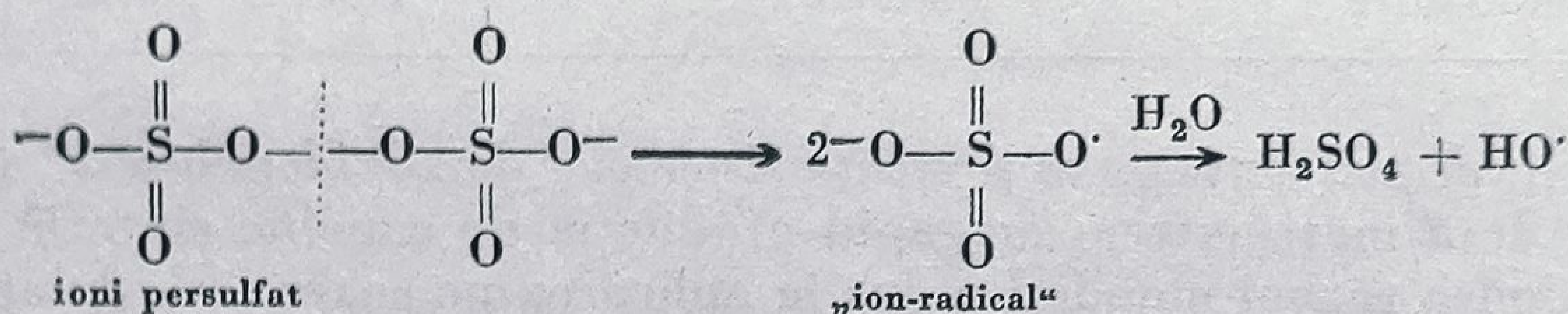
Unul din cele mai cunoscute sisteme „Redox" este sistemul apă oxigenată-sulfat feros (reactiv Fenton) în care au loc reacțiile:



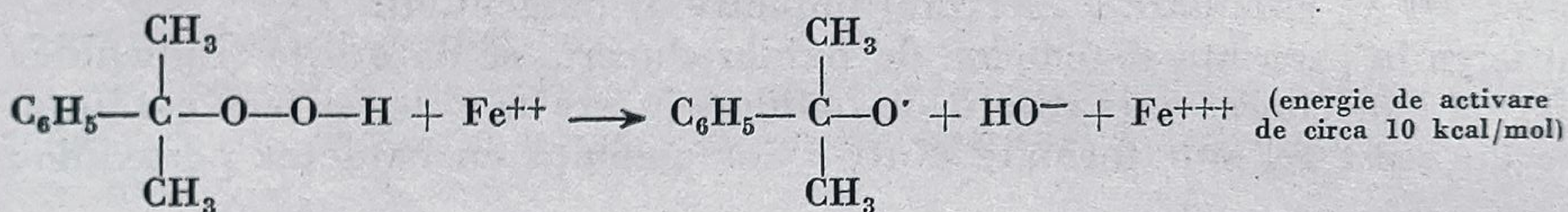
Radicalii liberi hidroxil sînt cei mai reactivi și pot să inițieze reacții de polimerizare ale compușilor vinilici, fie să dea reacții de transfer de electroni cu metalul[1]:



În mod analog, ionul persulfat ($S_2O_8^{--}$) (oxidant) poate, în prezența ionului tiosulfat ($S_2O_3^{-}$) reducător, să formeze componente cu caracter atît radicalic cît și ionic. Una din schemele de reacție propuse [2] este dată mai jos:



De asemenea, pentru sistemul „Redox" hidroperoxid de cumen-sulfat feros s-a propus următoarea schemă de reacție:



Deși viteza globală de polimerizare în prezența diferitelor sisteme „Redox" experimentate poate fi mult mai mare decît viteza unora din polimerizările radicalice, aplicarea procedeelor „Redox" este condiționată de posibilitatea controlului distribuției greutăților moleculare în amestecul de polimeri omologi și de structura lor sterică.

În această privință, datele actuale nu sînt concludente[3].

După unii autori[4] viteza de polimerizare în prezența sistemelor „Redox" este mare, în special pentru derivați vinilici solubili în apă, avînd polaritate mare (de exemplu nitrilul acrilic) și ceva mai mică pentru diene. Etena polimerizează foarte greu în prezența sistemelor „Redox" de tipul celor citate mai înainte.

---

[1] Se pare că viteza reacției de inițiere a polimerizării este de circa 5 ori mai mare decît viteza reacției de transfer de electroni. De altfel se menține de obicei o concentrație foarte mică în ioni Fe^{++}.

[2] R. Bacon, Quarterly Review (1955), p. 287.

[3] Copolimerul butadienă-stiren obținut în prezența sistemelor „Redox" are structuri alternative cis-trans.

XX. Ind. Eng. Chem., vol. 44 (1952), p. 724.

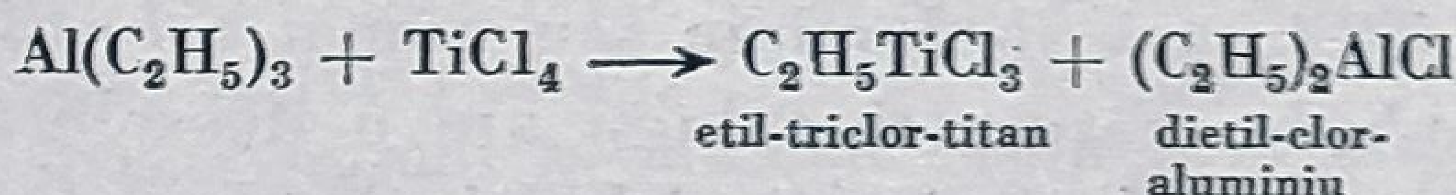
[4] Landler, Chim. et Ind. (1954), p. 664.

Aplicarea acestor procedee este legată, pe de altă parte, şi de probleme specifice puse de polimerizarea în emulsie (printre acestea se pot cita : problemele de cinetică în sisteme eterogene, fenomenele de solvatare şi distribuţie între faze a reactanţilor, cinetica creşterii dimensiunilor fazei dispersate etc.)[1]. În general, în cazul polimerizărilor în emulsie se obţin distribuţii mai omogene ale greutăţilor moleculare, este posibil un control mai uşor al temperaturii de reacţie, cum şi aplicarea unor procedee continue de fabricaţie.

7) *Polimerizarea în prezenţa combinaţiilor organo-metalice complexe.* În ultimii ani[2] s-au studiat mult reacţiile de polimerizare în prezenţa sistemelor formate din derivaţi alchilici sau arilici ai elementelor din grupele I, II, III ale sistemului periodic (Li, Na, Be, Mg, Al, Zn, Tl) şi halogenuri ale metalelor tranziţionale (Ti, V, Cr, Zn).

Unul dintre sistemele cele mai studiate şi dintre cele mai eficace este sistemul $Al(C_2H_5)_3 — TiCl_4$ (trietil-aluminiu-tetraclorură de titan[3]). Ulterior s-a folosit o mare diversitate de sisteme de acest tip, în care însă s-au utilizat alţi derivaţi alchilici ai aluminiului (de exemplu $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ triizobutil-aluminiul, sau halogenuri de dialchil-aluminiu ca, de exemplu, $ClAl\,(C_2H_5)_2$ sau alte halogenuri metalice, de exemplu ($TiCl_3$ sau $CrCl_3$). S-au utilizat de asemenea compuşi ai titanului de tipul $Rn\ Ti\ X_{4-n}$.

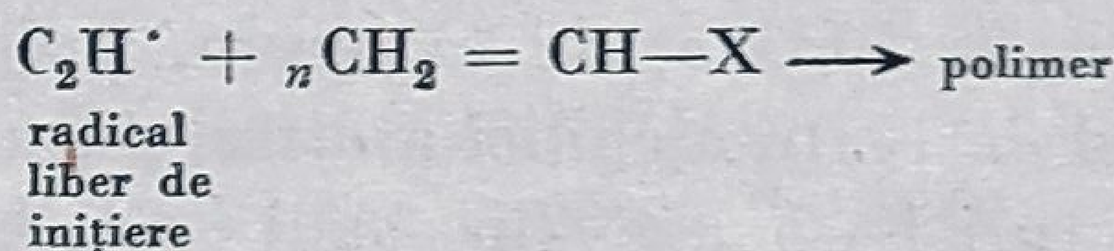
Savantul romîn, acad. C. D. Neniţescu[4] şi colaboratorii a arătat că se pot folosi şi derivaţi alchilici ai metalelor alcaline (de exemplu amilsodiul) în locul trialchililor de aluminiu. După acad. C. D. Neniţescu, combinaţiile alchilice ale metalelor formează cu halogenurile de titan combinaţii organo-titanice cu caracter covalent, datorită tendinţei cunoscute a metalelor tranziţionale de a forma legături carbon-metal de acest tip. În această din urmă ipoteză se propune următoarea schemă de reacţie :



$$Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4 \longrightarrow \underset{\text{etil-triclor-titan}}{C_2H_5TiCl_3} + \underset{\text{dietil-clor-aluminiu}}{(C_2H_5)_2AlCl}$$



$$C_2H_5TiCl_3 \longrightarrow C_2H_5^{\cdot} + TiCl_3$$



$$\underset{\text{radical liber de iniţiere}}{C_2H^{\cdot}} + {}_nCH_2 = CH—X \longrightarrow \text{polimer}$$

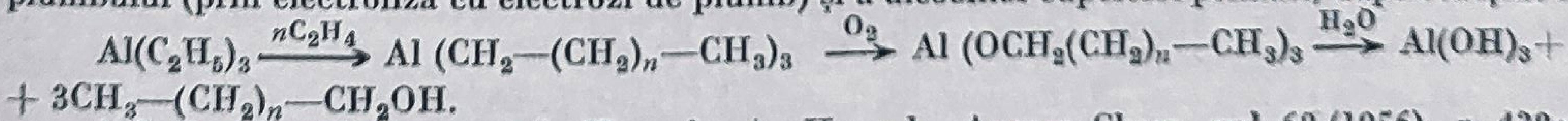
---

[1] R. Houwink, *loc. cit.*; L. Barg, *loc. cit.*; Khomkovski, Uspehi himii SSSR (1959), p. 547; R. F. Bovey, *Polimerizarea în emulsie*, Interscience, Londra (1955).

[2] De la lucrările iniţiale ale lui K. Ziegler (Angew. Ch. 64.322) (1952) au apărut şi continuă să apară un număr mare de lucrări în acest domeniu. Lucrările apărute pînă în 1961 sînt bine sistematizate şi comentate de: A. V. Topciev şi colab., în Uspehi himii 1, (1961) tradus în Anal. Rom. Sov., nr. 4. 64 (1961).

[3] Trietil-aluminiul a devenit accesibil mai cu seamă în urma aplicării reacţiei (K. Ziegler) : $Al + 3CH_2 = CH_2 + 1\ 1/2\ H_2 \longrightarrow Al\ (C_2H_3)_3$.

Metoda aceasta deschide şi perspectiva utilizării trietil-aluminiului la fabricarea tetraetil-plumbului (prin electroliză cu electrozi de plumb) şi a alcoolilor superiori primari, după reacţiile :



$$Al(C_2H_5)_3 \xrightarrow{nC_2H_4} Al\ (CH_2—(CH_2)_n—CH_3)_3 \xrightarrow{O_2} Al\ (OCH_2(CH_2)_n—CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O} Al(OH)_3 + 3CH_2—(CH_2)_n—CH_2OH.$$

[4] C. D. Neniţescu, C. Huch, A. Huch, Angew. Chem., vol. 68 (1956), p. 438; C. Berman, Angew. Chem., vol. 71 (1959), p. 618.

În general, se admite că astfel de sisteme catalitice trebuie să conțină o componentă „donoare de grupe alchil" [derivați alchil-metal de tipul $(Alchil)_x$ Me sau $(Alchil)_y$Me $(Halog.)_z$], un compus al titanului tetravalent ($TiCl_4$) și un reactiv electrofil ($AlCl_3$, alchil $AlCl_2$).

Trebuie însă să se țină seama că în cursul procesului se formează complecși solizi și că în acest caz este vorba de o cataliză eterogenă[1].

Într-adevăr, fenomenele de absorbție orientată care însoțesc fenomenul de cataliză în acest caz ar putea explica obținerea polimerilor stereospecifici, greu de explicat în ipoteza unei reacții radicalice în sistem omogen.

O altă serie de cercetători[2] admit însă, pentru reacțiile de polimerizare în prezența sistemelor catalitice organo-metalice de acest fel, mecanisme ionice foarte diverse.

S-au discutat astfel scheme de reacție carbanionice, în care specia moleculară care participă la reacția de propagare este formată din perechi de ioni de tipul R^-Me^+, scheme de reacție în care se admite o reacție de inițiere prin intermediul cationilor și o reacție de propagare prin intermediul carbanionilor, scheme de inițiere datorite proceselor de oxidoreducție (de tipul $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3Cl$ și $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3Cl$), scheme ionice cuplate cu fenomene de cataliză eterogenă etc.

Cele mai multe din interpretările propuse nu permit reprezentarea procesului de polimerizare stereospecifică printr-o schemă de același tip în cazul combinațiilor alchilice ale aluminiului și ale metalelor alcaline ale căror posibilități de combinații sînt atît de diferite.

Orientarea așezării moleculelor monomerului în catena polimerului într-o anumită configurație spațială — polimerizarea stereospecifică — este și mai greu de explicat în cazul catalizatorilor solubili[3] de tipul diciclopentadienil-diclor-titan $(C_5H_5)_2$ $TiCl_2$, trietil-aluminiu sau numai a butil-litiului[3]. În cazul polimerizărilor în soluție, natura metalului are o deosebită influență asupra structurii polimerului. Astfel, derivații alchilici ai metalelor puternic pozitive (Na, K) dau naștere unor polidiene conținînd proporții mari de structuri 1—4 „trans" (în cazul C_4H_9Na se obține, de exemplu, poliizopren cu circa 42% structuri „trans"), pe cînd derivații alchilici ai litiului (mai puțin electropozitiv) dă proporții mari de structuri 1—4 „cis" (în cazul C_4H_9 Li se obține de exemplu un poliizopren cu circa 94% structuri „cis").

După unii autori, aceste rezultate se datoresc caracterului mai mult sau mai puțin ionic al legăturii metal-carbon din compușii care dau lanțul reacțiilor de propagare, cît și naturii unor produși de asociație posibili în cazul combinațiilor litiului.

Deși domeniul acesta de studiu este de o excepțională importanță pentru direcțiile de dezvoltare a industriei cauciucurilor sintetice, în stadiul actual

---

[1] G. Natta, Angew. Chem., vol. 68 (1956), p. 393.
[2] G. Natta, J. Polymer Sci., vol. 34 (1959), p. 21;
H. Ueltzman, J. Polymer Sci., vol. 32 (1958), p. 457.
[3] R. Stearus, L. Formose, J. Polymer Sci. (1959), p. 381;
I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci. (1960), p. 299.

În general, se admite că astfel de sisteme catalitice trebuie să conțină o componentă „donoare de grupe alchil“ [derivați alchil-metal de tipul $(Alchil)_x$ Me sau $(Alchil)_y$Me $(Halog.)_z$], un compus al titanului tetravalent ($TiCl_4$) și un reactiv electrofil ($AlCl_3$, alchil $AlCl_2$).

Trebuie însă să se țină seama că în cursul procesului se formează complecși solizi și că în acest caz este vorba de o cataliză eterogenă[1].

Într-adevăr, fenomenele de absorbție orientată care însoțesc fenomenul de cataliză în acest caz ar putea explica obținerea polimerilor stereospecifici, greu de explicat în ipoteza unei reacții radicalice în sistem omogen.

O altă serie de cercetători[2] admit însă, pentru reacțiile de polimerizare în prezența sistemelor catalitice organo-metalice de acest fel, mecanisme ionice foarte diverse.

S-au discutat astfel scheme de reacție carbanionice, în care specia moleculară care participă la reacția de propagare este formată din perechi de ioni de tipul R^-Me^+, scheme de reacție în care se admite o reacție de inițiere prin intermediul cationilor și o reacție de propagare prin intermediul carbanionilor, scheme de inițiere datorite proceselor de oxidoreducție (de tipul $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3Cl$ și $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3 \longrightarrow TiCl_2 + Al(C_2H_5)_3Cl$), scheme ionice cuplate cu fenomene de cataliză eterogenă etc.

Cele mai multe din interpretările propuse nu permit reprezentarea procesului de polimerizare stereospecifică printr-o schemă de același tip în cazul combinațiilor alchilice ale aluminiului și ale metalelor alcaline ale căror posibilități de combinații sînt atît de diferite.

Orientarea așezării moleculelor monomerului în catena polimerului într-o anumită configurație spațială — polimerizarea stereospecifică — este și mai greu de explicat în cazul catalizatorilor solubili[3] de tipul diciclopentadienil-diclor-titan $(C_5H_5)_2$ $TiCl_2$, trietil-aluminiu sau numai a butil-litiului[3]. În cazul polimerizărilor în soluție, natura metalului are o deosebită influență asupra structurii polimerului. Astfel, derivații alchilici ai metalelor puternic pozitive (Na, K) dau naștere unor polidiene conținînd proporții mari de structuri 1—4 „trans“ (în cazul C_4H_9Na se obține, de exemplu, poliizopren cu circa 42% structuri „trans“), pe cînd derivații alchilici ai litiului (mai puțin electropozitiv) dă proporții mari de structuri 1—4 „cis“ (în cazul C_4H_9 Li se obține de exemplu un poliizopren cu circa 94% structuri „cis“).

După unii autori, aceste rezultate se datoresc caracterului mai mult sau mai puțin ionic al legăturii metal-carbon din compușii care dau lanțul reacțiilor de propagare, cît și naturii unor produși de asociație posibili în cazul combinațiilor litiului.

Deși domeniul acesta de studiu este de o excepțională importanță pentru direcțiile de dezvoltare a industriei cauciucurilor sintetice, în stadiul actual

---

[1] G. Natta, Angew. Chem., vol. 68 (1956), p. 393.
[2] G. Natta, J. Polymer Sci., vol. 34 (1959), p. 21;
H. Ueltzman, J. Polymer Sci., vol. 32 (1958), p. 457.
[3] R. Stearus, L. Formose, J. Polymer Sci. (1959), p. 381;
I. Kuntz, A. Gerber, J. Polymer Sci. (1960), p. 299.

al lucrărilor publicate nu se poate trage o concluzie clară asupra naturii procedeelor aplicabile industrial.

Pe de altă parte, discuția numeroaselor ipoteze actuale bazate pe lucrări de laborator iese din cadrul unui curs de tehnologie.

2. PRODUȘI MACROMOLECULARI DE POLIMERIZARE

a. Procedee industriale de fabricare a unor plastomeri

În cadrul acestui paragraf se vor enumera foarte pe scurt principalele probleme privind fabricarea produșilor macromoleculari de polimerizare din materii prime petroliere, printre care sînt : politena, polipropena, poliizobutena, policlorura de vinil.

1) *Politene*[1]. Sub denumirea de politene[2] se cuprind numai polimerii macromoleculari (cu greutăți moleculare între 10 000 și 3 000 000) ai etenei, întrebuințați ca plastomeri, și nu polimerii inferiori lichizi[3] (cu greutăți moleculare de ordinul 500—700), care au alte întrebuințări (de exemplu ca lubrifianți sau ca aditivi pentru lubrifianți).

Deși se cunosc relativ de mult timp unele procedee de polimerizare a etenei la presiuni înalte în produși macromoleculari, ele au fost aplicate pe scară industrială relativ redusă. Din 1955 însă ritmul creșterii producției de politenă a devenit foarte rapid, datorită punerii la punct a procedeelor de polimerizare la presiuni medii (30—40 at) sau joase (1—2 at). La această creștere a contribuit și scăderea prețului de cost al etenei, o dată cu mărirea capacității instalațiilor de producție a acesteia și, de asemenea, lărgirea domeniului de utilizare a politenelor.

O condiție importantă de aplicare a procedeelor noi de polimerizare este puritatea excepțională impusă etenei (peste 99,5% puritate), realizabilă economic la scară industrială numai o dată cu evoluția tehnologiei procedeelor de separare.

În toate trei tipurile cunoscute de procedee industriale de polimerizare a etenei (procedee de presiune joasă, medie și înaltă), în momentul de față este necesară etenă de mare puritate.

În fiecare din aceste procedee se poate lucra cu sau fără solvent, cu catalizator în pat fix sau în mișcare. În cazul unora din variantele actuale ale procedeului de presiune joasă se poate lucra în sistem omogen cu catalizatori solubili sau, în cazul uneia din variantele procedeului de presiune ridicată, se poate lucra cu promotori (peroxizi de acil) dizolvați.

---

[1] A. Renfrew, Ph. Moran, *Politena, Tehnologia și utilizarea polimerilor etenei*, Hiffe Son's, Londra (1957);
R. Roff, J. Allisson, *Politene* (vol. XI, din *Polimeri înalți*), McGraw-Hill, New-York (1956).
Politene, Goshimizdat, Leningrad (1955).

[2] Structura polimerului obținut prin polimerizarea etenei este *teoretic* indentică cu aceea a polimerului obținut din diazometan ($_nCH_2N_2 \rightarrow CH_2—(CH_2)_m—CH_2— + _nN_2$) și din această cauză se utilizează uneori pentru acest produs denumirea de „polimetilenă".

[3] Date recente asupra polimerilor lichizi ai etenei : G. Geiseler, Erdöl und Kohle (1954), p. 534; Chem. Technik (1954), p. 658.

Tabela 52

Condiții de fabricare a politenelor

Procedeul	Presiune, at	t, °C	Promotor	Catalizator	Observații	Caracteristicile produsului
Presiune înaltă	1 000—2 000	150—200	0,01 —0,08% O_2 (max.0,2% O_2)	—	Unele procedee utilizează solvenți: metanol, hidrocarburi sau emulsii apoase	Greutate moleculară 30 000 —50 000 Densitate 0,92—0,95 Punct de înmuiere 115°C Rezistență la 100°C la alcalii și la HNO_3 Structură ramificată: catene laterale alchilice, punți de oxigen, grupe terminale ciclice, cristalinitate 60%
	200—250	110—120	C_6H_5 COO | C_6H_5 COO		Solvent metanol	Greutate moleculară 2 000—3 000, utilizat ca ceruri sintetice, punct de înmuiere 110—115°C
Presiune medie	~50—100	100—200	—	Cataliză eterogenă, oxid de crom hexavalent ($Cr O_3$) parțial redus pe suport de SiO_2, Al_2O_3 sau MoO_3 parțial redus	Catalizator în suspensie în solvent în pat fix sau fluidizat	Greutate moleculară 40 000—60 000 (se obțin și polimeri inferiori lichizi) Structură liniară, cristalinitate 95%
Presiune apropiată de cea atmosferică	~1—2	~70		Sisteme: derivați alchilici sau arilici ai metalelor (Al, Na, K, Be) și halogenuri ale metalelor tranziționale (Ti, Zr, V) sau $RTiCl_3$	Catalizatori în suspensie sau în soluții	Greutate moleculară 10 000—3 000 000 Cristalinitate 85—90% Punct de înmuiere 133°C Densitate 0,96

Principalele date caracteristice de lucru pentru aceste procedee sînt rezumate în tabela 52.

Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de polimerizare a etenei la presiune joasă este prezentată în figura 139.

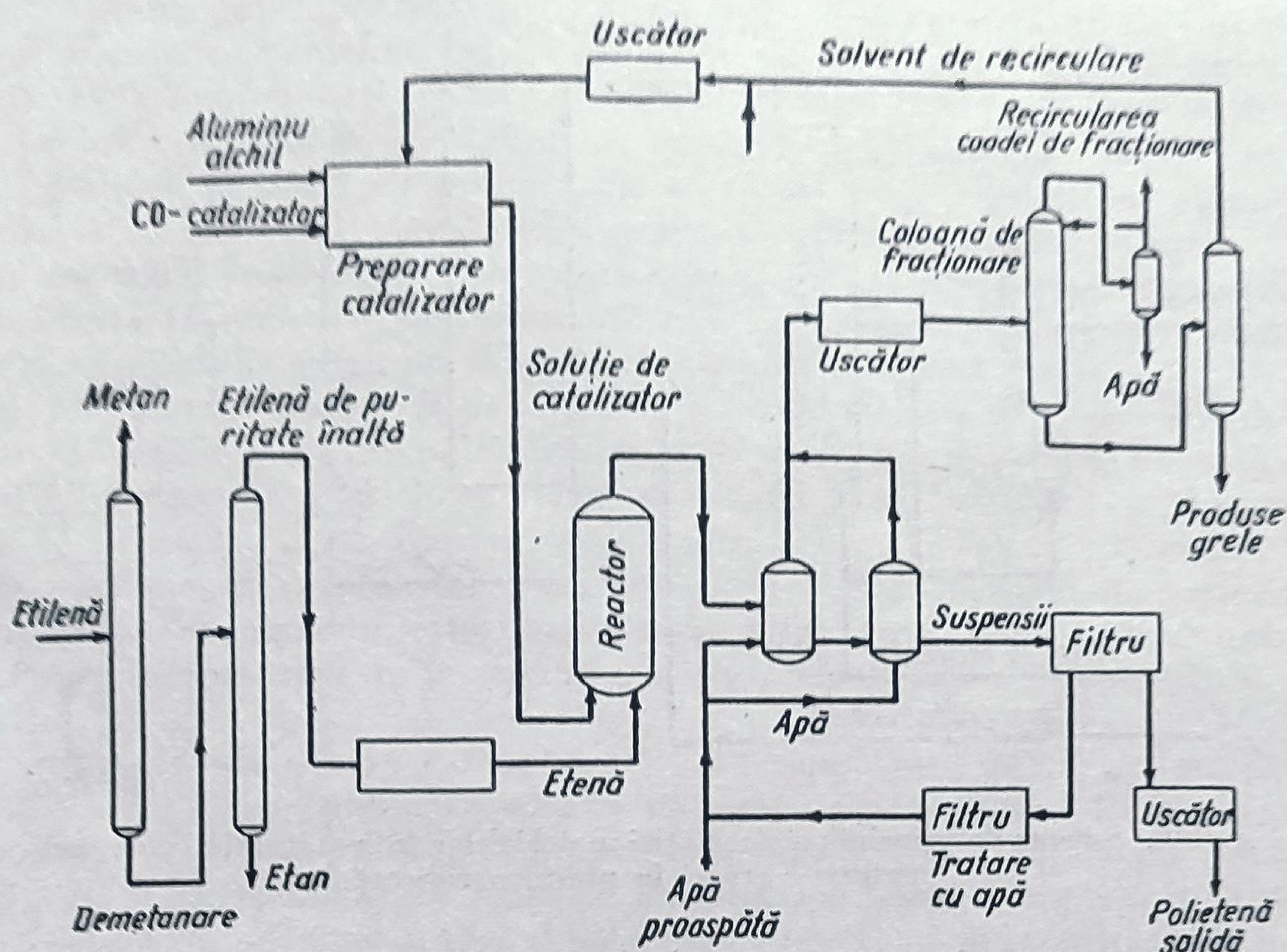


Fig. 139. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de polimerizare a etenei la presiune joasă.

Datorită dimensionării pereților autoclavelor tubulare de polimerizare la presiune înaltă, eliminarea căldurii de reacție (de ordinul a 1 000 kcal/kg) este dificilă și constituie în acest caz o problemă constructivă importantă.

Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de polimerizare a etenei la presiune înaltă este dată în figura 140.

În procedeul de presiune medie se contactează etenă dizolvată în xilen (la 35—100 at și 170—260°C) cu catalizatorul solid format din oxid de crom depus pe un suport de silice-alumină.

Schema de principiu a unei astfel de instalații se vede în figura 141.

În unele din procedeele recente de presiune joasă se poate lucra cu catalizatori solubili.

2) *Polipropene*[1]. O dezvoltare deosebită au luat în ultimii ani procedeele de fabricație a polipropenelor macromoleculare. Aceasta se datorește, în primul rînd, faptului că fabricarea fibrelor de polipropenă implică un număr mult mai

[1] G. Natta, Ostereichische Chem. Zeitung (1961), p. 205;
A. V. Topciev, A. Perelman, Izvest. Akad. Nauk SSSR (1959), p. 1346.

mic de etape decît fabricarea celorlalte tipuri de fibre și necesită o materie primă cu mult mai ieftină.

Întrebuințarea catalizatorilor stereospecifici (de exemplu Al $(C_2H_5)_3$ — $TiCl_3$) a permis obținerea unor polipropene macromoleculare cu structuri

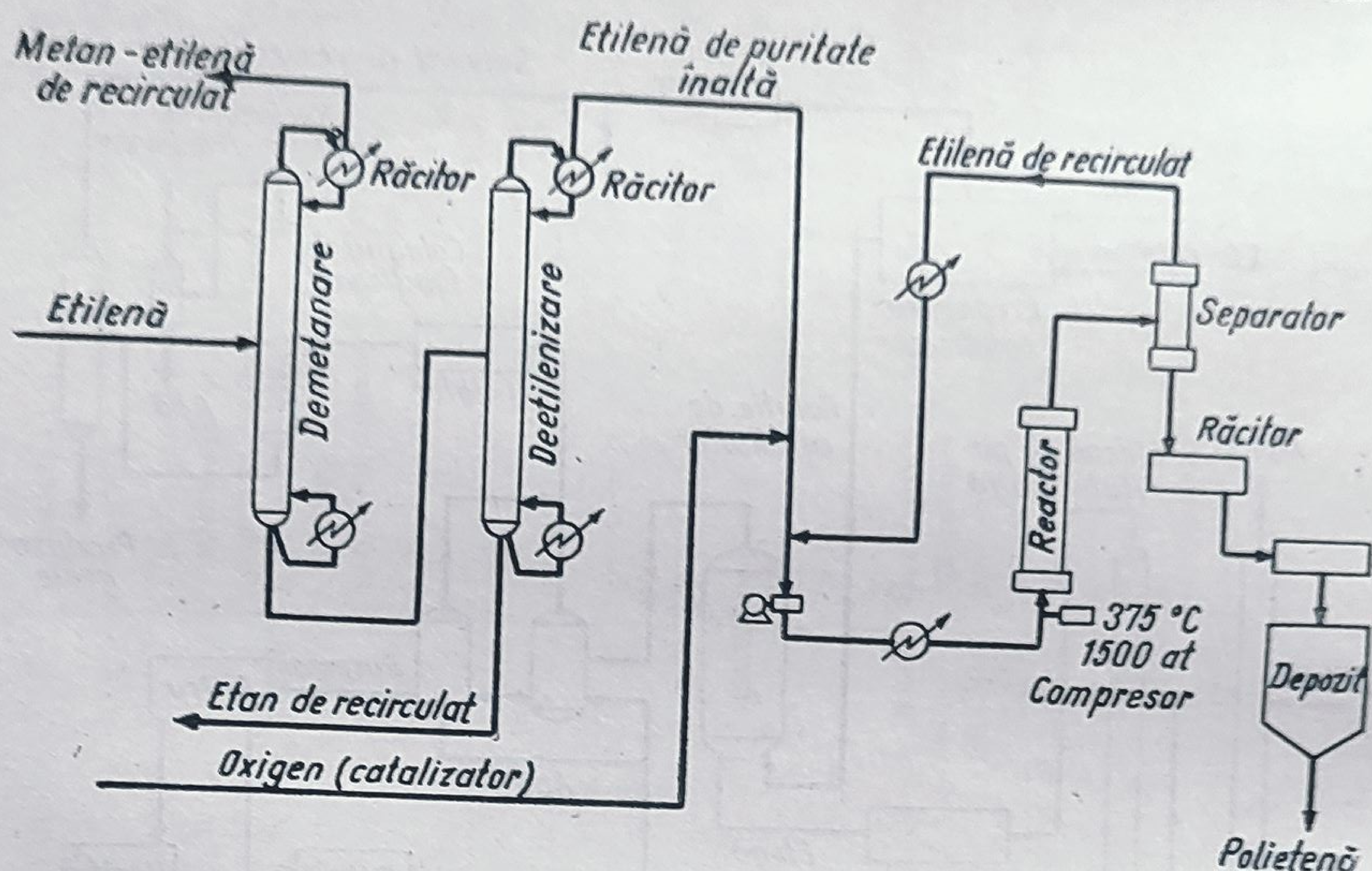


Fig. 140. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de polimerizare a etenei la presiune ridicată.

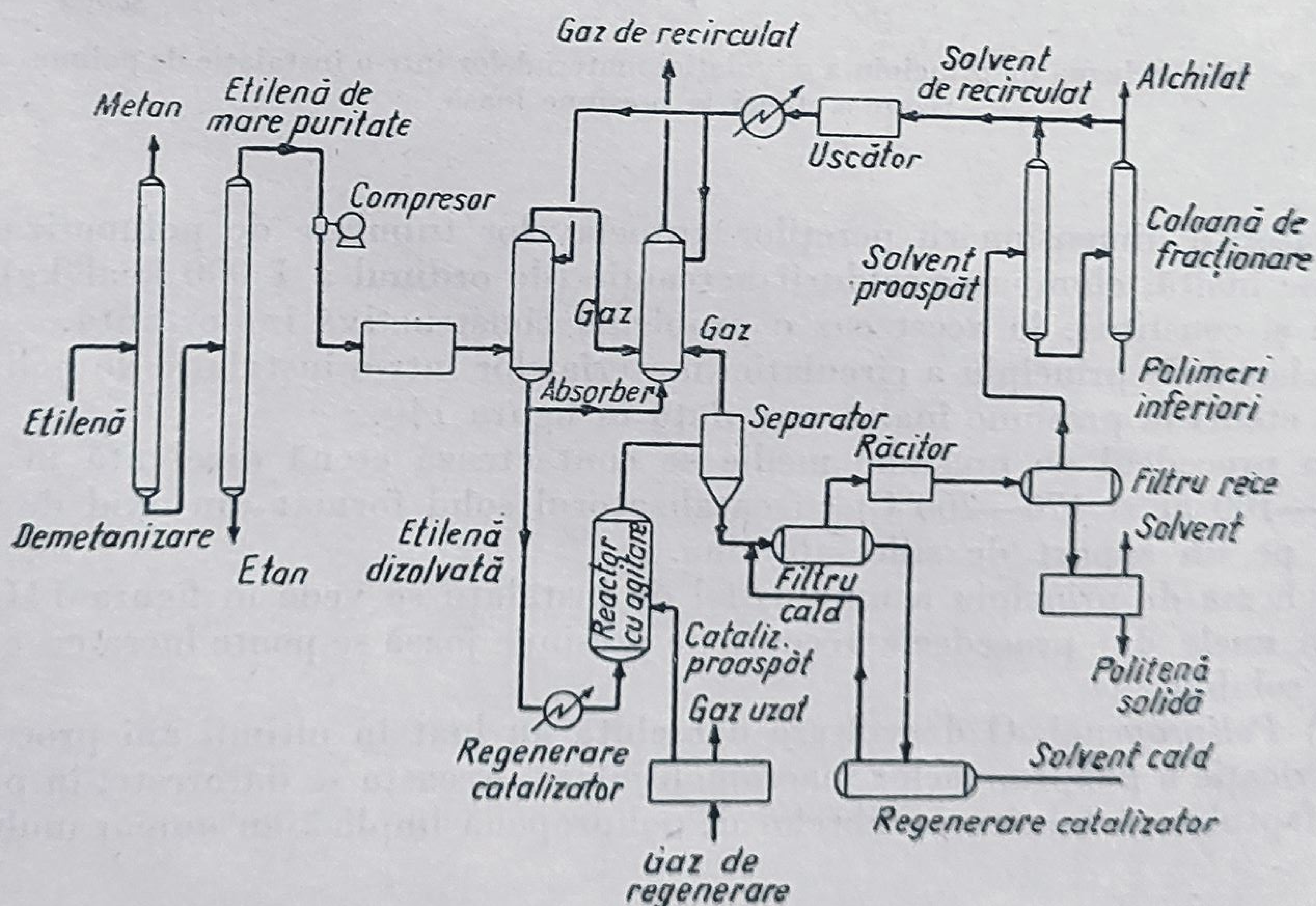


Fig. 141. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de polimerizare a etenei la presiune medie.

izotactice sau sindiotactice cu grad mare de cristalinitate și cu mare rezistență mecanică, utilizabile ca fibre textile.

Produse interesante cu proprietăți elastomere s-au obținut și prin copolimerizarea etenei cu propenă[1].

3) *Poliizobutene*[2]. Se cunosc un mare număr de lucrări privind polimerizarea izobutenei la temperaturi joase în prezența unor catalizatori de tipul acizilor protonici sau al acizilor Lewis, așa cum s-a văzut mai înainte. Industrial, se lucrează la temperaturi în jurul a —104°C în etenă lichidă drept solvent (care poate prelua prin evaporare căldura de reacție) cu 1/1 000 pînă la 3/1 000 BF_3 drept catalizator. După evaporarea etenei rămîne o poliizobutenă spongioasă (greutăți moleculare 100 000—200 000 cu temperatura de casanță de circa —50°C) care este supusă malaxării. Poliizobutenele au unele proprietăți elastomere și sînt utilizate în amestec cu cauciucul. Cele solubile în uleiuri minerale sînt utilizate ca aditivi pentru ameliorarea indicilor de viscozitate.

4) *Polimerizarea clorurii de vinil. Fabricarea clorurii de polivinil.*[3] Clorura de polivinil este unul dintre polimerii cei mai întrebuințați ca mase termoplastice pentru fabricarea materialelor izolante electrice, a conductelor și a căptușelilor antiacide, a ambalajelor impermeabile etc.

De asemenea, se utilizează numeroși copolimeri ai clorurii de vinil cu alți monomeri (acetat de vinil, esteri ai acidului acrilic etc.), pentru fabricarea unei serii de produse enumerate în capitolul „Materiale plastice" (de exemplu, piele sintetică).

Clorura de vinil, care este gazoasă la temperatura ordinară (punctul de fierbere —13,4°C), se polimerizează în industrie prin încălzire în autoclave la temperatura de 38—50°C și la presiunea de 6—8 at, în prezența unui promotor de tip peroxidic (peroxid de benzoil, persulfat de potasiu sau apă oxigenată). Polimerizarea se face cu sau fără dizolvant, în emulsie sau în suspensie. În cele mai multe procedee industriale se lucrează cu emulsie apoasă. Aceasta se realizează dispersînd clorura de vinil în circa 2—3 volume de apă deionizată, conținînd circa 1% emulgator (esteri sulfurici ai alcoolilor cetilic și octadecilic sau sărurile de sodiu ale acizilor alchil-sulfonici, cu 14—16 atomi de carbon).

În această emulsie, al cărei *p*H poate varia între 2 și 9, se adaugă între 0,2 și 1% promotor și se menține temperatura în intervalul indicat mai înainte. În același timp, se asigură o agitație adecvată. În cazul cînd se utilizează ca promotor apă oxigenată, se menține temperatura între 38 și 42°C, iar cînd se folosește persulfat de potasiu, se conduce reacția la temperatura de 45—50°C. Căldura reacției exoterme este de 24 kcal/mol; de aceea, trebuie asigurate atît încălzirea, cît și răcirea vasului de polimerizare, pentru a menține temperaturile indicate. Viteza globală a reacției de polimerizare depinde, afară de temperatură, și de un număr foarte mare de parametri : concentrația catalizatorului, prezența inhibitorilor (în special a oxigenului), raportul dintre faza apoasă și monomer etc.

---

[1] G. Natta și colab., Rubber Age (1961), p. 638.
[2] I. Eidus, B. Nefedov, Uspehi himii SSSR, vol. 29 (1960), p. 7; R. Thomas și colab., J. Am. Chem. Soc., vol. 62 (1940), p. 276. H. Güterboch Polizobutilene Springer-Verlag Berlin 1959
[3] F. Kainer, *Clorura de polivinil și copolimerii săi*, Springer, Berlin (1951); H. Gibello, *Clorura de vinil și polimerii săi*, Dunod, Paris (1959).

Se observă de cele mai multe ori o perioadă de inducție de 4—8 ore, durata totală a procesului variind între 20 și 50 de ore.

Schema de principiu a unei instalații de polimerizare a clorurii de vinil este arătată în figura 142.

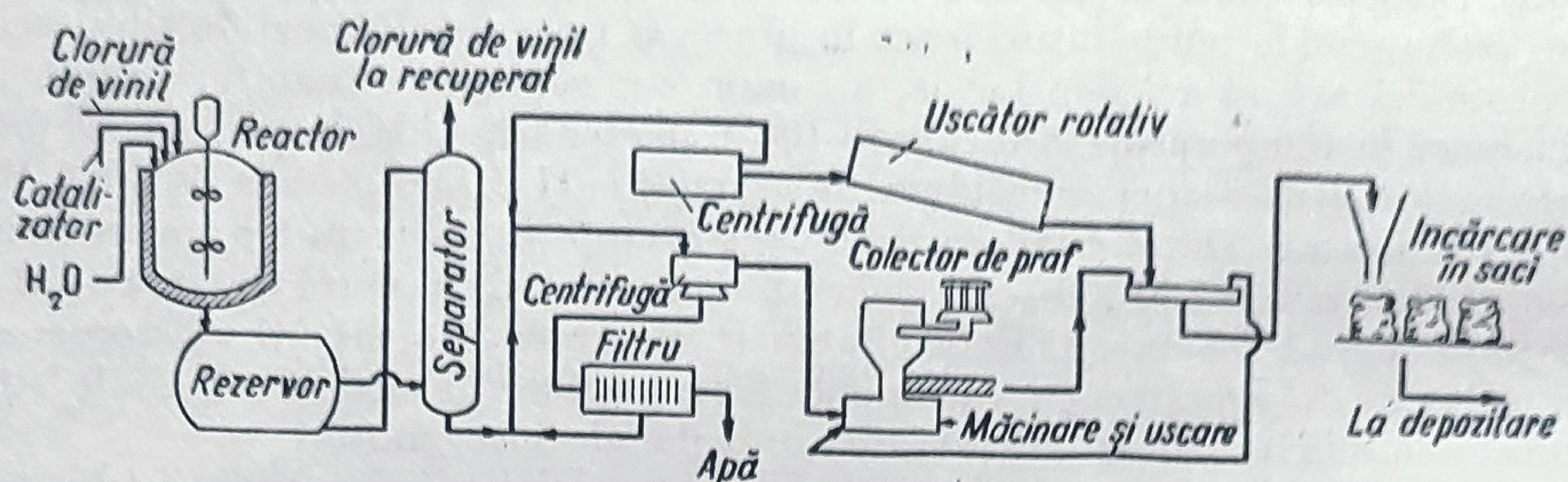


Fig. 142. Schema de principiu a unei instalații de polimerizare a clorurii de vinil.

Rezultate bune se obțin cu promotori de tip „Redox", de exemplu sistemele apă oxigenată-sulfat feros sau apă oxigenată-sulfat de hidrazină.

Instalațiile de polimerizare industriale (reactoarele) pot funcționa fie continuu, fie discontinuu. Procedeele continue permit reglarea mai ușoară a temperaturii de reacție, datorită posibilității de a varia debitul de alimentare cu reactanții; de asemenea, perioada de inducție este micșorată mult în aceste procedee.

După terminarea reacției de polimerizare, se obține o emulsie stabilă (un „latex") care conține 25—30% polimer și poate avea densități între 1,7 și 1,09.

Fabricarea clorurii de polivinil comportă următoarele operații : alimentarea cu reactanți, polimerizarea propriu-zisă, evacuarea și degazarea latexului, pentru a se recupera clorura de vinil reziduală (circa 10%), apoi evaporarea apei din latex și separarea polimerului prin pulverizare cu cantități foarte mari de aer cald (160°C) într-un ciclon. Capacitatea de prelucrare a unui astfel de uscător poate atinge o cantitate de emulsie de 3—5 t/oră.

Separarea polimerului din latex se face prin coagularea lui cu un electrolit, clorura de sodiu sau sulfat de aluminiu, și prin centrifugare. Randamentul este de circa 90%.

Circulația materialelor într-o instalație de polimerizare a clorurii de vinil se poate urmări în figura 143.

Aparatura. Elementul principal al instalației este autoclava de polimerizare, construită din oțel, căptușită în interior cu nichel sau emailată.

Capacitatea variază între 3 000 și 4 000 l.

În procedeele discontinue, autoclavele sînt rotative orizontale, de formă cilindrică. Presiunea de lucru este de 6—8 at.

În procedeele continue, autoclavele sînt verticale, cilindrice, cu agitație interioară. Raportul dintre înălțimea și diametrul autoclavei este astfel ales, încît printr-o ușoară agitație interioară să se decanteze la fundul autoclavei numai latex, clorura de vinil fiind dispersată numai în partea de sus, unde are loc polimerizarea.

Vasele și conductele de alimentare ale autoclavei sînt căptușite cu cauciuc, pentru a evita prezența ionilor metalici străini. Manipularea clorurii de vinil lichide se face prin pompare cu azot sub presiune.

Prin procedeele de polimerizare continuă cu apă oxigenată drept promotor se obțin polimeri cu greutate moleculară mai mare și cu proprietăți electrice mai bune.

Controlul fabricației trebuie să fie foarte minuțios, trebuie să se evite prezența aerului în toată instalația, cum și prezența impurităților organice sau anorganice, care pot provoca perioade de inducție foarte lungi și coagularea latexului în reactor.

De aceea, calitatea polimerului obținut poate varia mult de la o șarjă la alta.

Calitatea polimerului obținut se controlează determinîndu-se următoarele date:

Constanta de proporționalitate dintre viscozitate și concentrație din formula Fikentscher (constanta „K").

Valoarea constantei K se determină măsurînd viscozitatea soluțiilor de polimer în ciclohexanonă (în concentrații de 0,5—1%) și este o măsură a greutății moleculare.

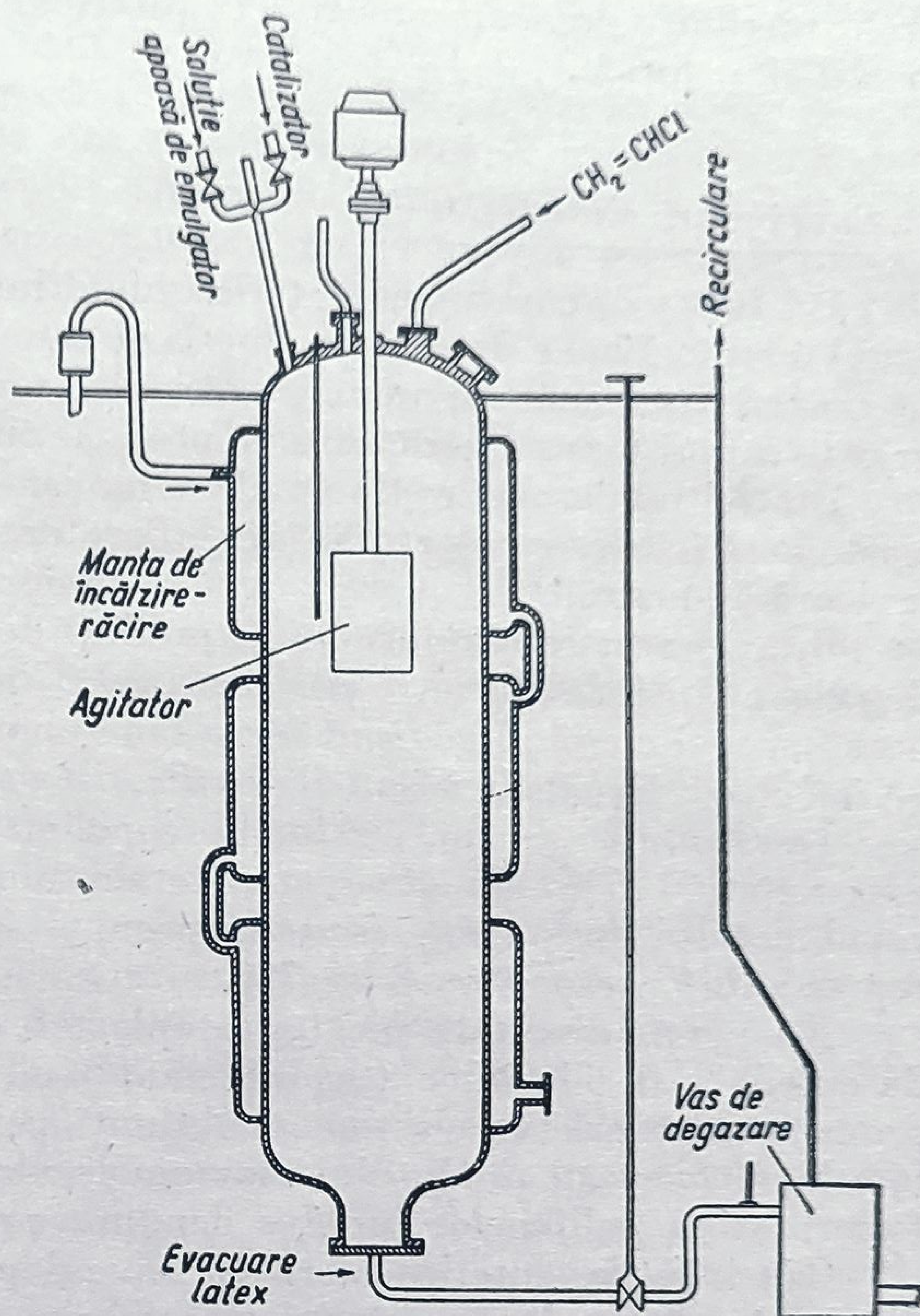


Fig. 143. Autoclavă de polimerizare a clorurii de vinil.

Pentru polimerii din clorură de vinil întrebuințați la confecționarea de piese presate, K poate atinge 100, pe cînd pentru polimerii întrebuințați la lacuri, K este de circa 50. Pentru mase izolante electrice, K variază între 65 și 75.

Cifra *M* este o probă convențională, indicînd cantitatea maximă de dizolvant (un amestec de epiclorhidrină și de clorbenzen) cu care se formează un gel.

Cifra *M* dă prin comparație indicații asupra distribuției polimerilor inferiori și a celor superiori (polidispersie).

Conținutul în clor. Teoretic, clorura de polivinil ar trebui să conțină 56,8% clor. În practică, se obțin polimeri care conțin între 50 și 53% clor.

Stabilitatea termică se determină printr-o metodă convențională, măsurînd timpul în care se degajează, prin încălzirea polimerului la 170°C, o cantitate suficientă de acid clorhidric pentru a face opalescent un volum stabilit dintr-o soluție apoasă de azotat de argint.

În funcție de rezultatul acestei probe se dozează cantitatea de stabilizator (carbonat sau fosfat de sodiu) care se amestecă în polimer și care este de obicei de 0,5—2%.

Pentru caracterizarea polimerului se efectuează, de asemenea, numeroase probe mecanice după amestecarea cu plastifianți și după prelucrarea prin presare în diferite forme.

b. Cauciucuri sintetice [1]

Producția de cauciucuri sintetice din ultimii ani este într-o continuă creștere, astfel încît în 1960 a depășit producția de cauciuc natural.[2] Pentru anii următori se prevede participarea unui număr mai mare de țări la această producție, printre care și țara noastră, care va produce circa 50 000 t cauciuc sintetic anual.

Dintre numeroasele tipuri de produși macromoleculari cu proprietăți elastomere (cîteva sute), studiate în laborator, numai cîțiva se fabrică într-adevăr la scară industrială.

Printre aceștia sînt următorii produși de polimerizare și copolimerizare ai dienelor: *polibutadiena*, *poliizoprenul*, *poli-(2)-clorbutadiena* („policloropren"), copolimerii: *butadienă-stiren* sau α-metil-stiren—*butadienă* sau izopren—*izobutenă* și *butadienă-nitril acrilic*.

În ultimii 20 de ani, producția copolimerului butadienă-stiren reprezintă aproximativ 75% din producția totală de cauciucuri sintetice, producția copolimerului butadienă (sau izopren) — izobutenă și a policloroprenului reprezentînd, respectiv, 8 și 7%.

Nu vor fi discutate aici „elastoplaste" de tipul tioclorurilor („polisulfuri de etilenă") și siliconilor („polisiloxani") și, de asemenea, nu vor fi discutați produșii cu proprietăți elastomere obținuți prin procese de transformare chimică ulterioară formării produsului macromolecular ca, de exemplu, reacția de sulfoclorurare a politenelor (produs denumit comercial „Hypalon").

Cauciucurile sintetice oferă în general posibilitatea alegerii, dintr-o mare diversitate de produși cu proprietăți diferite, a produsului potrivit unei anumite întrebuințări.

Cele mai multe tipuri de cauciucuri sintetice sînt mai rezistente la unii agenți chimici și la temperaturi mai ridicate decît cauciucurile naturale. Ele au însă față de acestea dezavantajul unui interval de temperatură mai îngust în care pot păstra atît proprietăți elastice cît și o anume valoare a rezistenței mecanice.

De asemenea, cauciucurile sintetice sînt mai puțin rezistente la depozitare și au adezivități mai reduse decît cele naturale.

---

[1] S. G. Whitby, *Cauciuc sintetic*, J. Willey, New-York (1954); B. Dolgoplosk, E. Tineakov, *Stadiul actual al problemei sintezei cauciucurilor*, Him. Nauk prom-st SSSR, nr. 10 (1961), trad. în Anal. Rom. Sov., nr. 1 (1962), p. 83; B. Litvin, *Bazele tehnologiei sintezei cauciucurilor*, Editura tehnică, București (1962).

[2] După unele date, în 1960 s-au produs 2,6 milioane tone cauciuc sintetic față de 2,1 milioane tone cauciuc natural. Noutăți în Petrol și Chimie, nr. 12, Centrul de documentare al Ind. Petr. și Chim. (1961); Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1961), p. 4.

În funcție de rezultatul acestei probe se dozează cantitatea de stabilizator (carbonat sau fosfat de sodiu) care se amestecă în polimer și care este de obicei de 0,5—2%.

Pentru caracterizarea polimerului se efectuează, de asemenea, numeroase probe mecanice după amestecarea cu plastifianți și după prelucrarea prin presare în diferite forme.

b. Cauciucuri sintetice [1]

Producția de cauciucuri sintetice din ultimii ani este într-o continuă creștere, astfel încît în 1960 a depășit producția de cauciuc natural.[2] Pentru anii următori se prevede participarea unui număr mai mare de țări la această producție, printre care și țara noastră, care va produce circa 50 000 t cauciuc sintetic anual.

Dintre numeroasele tipuri de produși macromoleculari cu proprietăți elastomere (cîteva sute), studiate în laborator, numai cîțiva se fabrică într-adevăr la scară industrială.

Printre aceștia sînt următorii produși de polimerizare și copolimerizare ai dienelor : *polibutadiena*, *poliizoprenul*, *poli-(2)-clorbutadiena* („policloropren“), copolimerii : *butadienă-stiren* sau α-metil-stiren— *butadienă* sau izopren— — *izobutenă* și *butadienă-nitril acrilic.*

În ultimii 20 de ani, producția copolimerului butadienă-stiren reprezintă aproximativ 75% din producția totală de cauciucuri sintetice, producția copolimerului butadienă (sau izopren) — izobutenă și a policloroprenului reprezentînd, respectiv, 8 și 7%.

Nu vor fi discutate aici „elastoplaste“ de tipul tioclorurilor („polisulfuri de etilenă“) și siliconilor („polisiloxani“) și, de asemenea, nu vor fi discutați produșii cu proprietăți elastomere obținuți prin procese de transformare chimică ulterioară formării produsului macromolecular ca, de exemplu, reacția de sulfoclorurare a politenelor (produs denumit comercial „Hypalon“).

Cauciucurile sintetice oferă în general posibilitatea alegerii, dintr-o mare diversitate de produși cu proprietăți diferite, a produsului potrivit unei anumite întrebuințări.

Cele mai multe tipuri de cauciucuri sintetice sînt mai rezistente la unii agenți chimici și la temperaturi mai ridicate decît cauciucurile naturale. Ele au însă față de acestea dezavantajul unui interval de temperatură mai îngust în care pot păstra atît proprietăți elastice cît și o anume valoare a rezistenței mecanice.

De asemenea, cauciucurile sintetice sînt mai puțin rezistente la depozitare și au adezivități mai reduse decît cele naturale.

---

[1] S. G. Whitby, *Cauciuc sintetic*, J. Willey, New-York (1954); B. Dolgoplosk, E. Tineakov, *Stadiul actual al problemei sintezei cauciucurilor*, Him. Nauk prom-st SSSR, nr. 10 (1961), trad. în Anal. Rom. Sov., nr. 1 (1962), p. 83; B. Litvin, *Bazele tehnologiei sintezei cauciucurilor*, Editura tehnică, București (1962).

[2] După unele date, în 1960 s-au produs 2,6 milioane tone cauciuc sintetic față de 2,1 milioane tone cauciuc natural. Noutăți în Petrol și Chimie, nr. 12, Centrul de documentare al Ind. Petr. și Chim. (1961); Rev. Inst. Fr. du Pétrole (1961), p. 4.

În general, se obțin polidiene cu comportare înalt elastică și cu temperaturi de vitrificare joase atunci cînd în catena macromoleculară există grupe care perturbă uniformitatea catenei și împiedică formarea unor proporții mari de structuri cristaline (de exemplu grupe alchil, vinil, aril, grupe funcționale halogen, nitril etc.).

În această categorie se situează polimerii 2-alchil-butadienelor.

S-a văzut însă mai înainte că sînt și alte elemente de structură care pot determina un anumit grad de cristalinitate a macromoleculelor, și anume configurația spațială (izomerie geometrică a unora din grupele de atomi ale catenei macromoleculare) și ordinea așezării diferitelor grupe (structuri izotactice, sindotactice etc.).

Descoperirea sistemelor de catalizatori organo-metalici „stereospecifici“ (de exemplu sisteme $Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_3$, butil-litiu sau diclor-diciclopentadienil-titan $(C_5H_5)_2TiCl_2$ și dietil clor-aluminiu $(C_2H_5)_2AlCl$) a permis recent fabricarea pe scară industrială a unor cauciucuri poliizoprenice practic identice cu cauciucul natural format din cis-1-4-poliizopren.

Anvelopele fabricate cu polimeri sintetici stereospecifici ai izoprenului au o durată de funcționare cu circa 60% mai mare decît acelea fabricate cu polidiene obținute din procedeele vechi.

Posibilitățile de amestecare cu diverse ingrediente cît și posibilitățile de prelucrare mecanică sînt la acest tip de polimeri cu mult mai numeroase.

Pe de altă parte, polibutadienele stereospecifice „cis“ (cu structuri 1—4 „cis“) se prelucrează din punct de vedere mecanic greu, ele pot fi însă prelucrate și utilizate în amestec cu cis-poliizopren natural sau sintetic. Polibutadiena „stereospecifică trans“ poate avea însă numai întrebuințări analoge produselor naturale de tipul gutapercei, sau balatei (talpă, plăci izolante).

În calculele economice trebuie să se țină seama și de posibilitățile diferite de încorporare, la prelucrarea acestor produși, a diferitelor ingrediente (negru de fum, plastifianți, materii de umplere).

În momentul de față se deschide pe plan mondial perspectiva aplicării industriale a unor noi procedee de polimerizare ale dienelor, susceptibile de a modifica în viitorul apropiat nu numai tehnologia fabricației cauciucurilor sintetice, dar și baza de materii prime.

1) *Materii prime.* Dezvoltarea tehnologiilor specifice industriei petrochimice (procedee de separare și procedee de dehidrogenare), cît și descoperirea noilor tipuri de cauciucuri sintetice au dus la fabricarea pe scară industrială a următorilor monomeri: butadienă, izopren, izobutenă, stiren, α-metil-stiren, nitril-acrilic, 2-clor-butadienă (cloropren). Cea mai mare parte a producției de butadienă se obține actualmente prin dehidrogenarea butanului.[1]

Aceasta se datorește prețului de cost mai redus al butanului decît al celorlalte materii prime utilizate mai înainte la fabricarea butadienei (alcool etilic, acetilenă, furfurol etc.), cît și tehnologiei de fabricație mai economice. Producția de butan a crescut în ultimii ani atît datorită creșterii producției mondiale de țiței, cît și extinderii procedeelor de prelucrare termo-catalitică a fracțiunilor

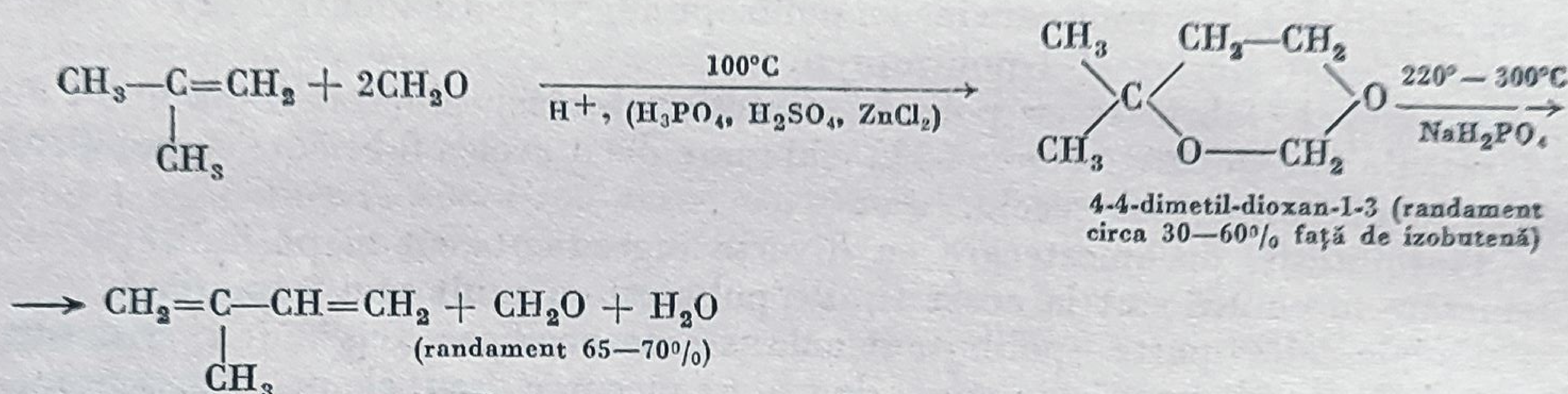
---

[1] R. Bennet, Chemistry industry (1961), p. 410; D. Bolșakov, Him. Nauk Prom-st SSSR, vol. 8 (1961), p. 7; Rev. Chimie A.S.I.T., vol. 13 (1962), p. 1; K. Kearby, în *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. II, *loc. cit.*, p. 221.

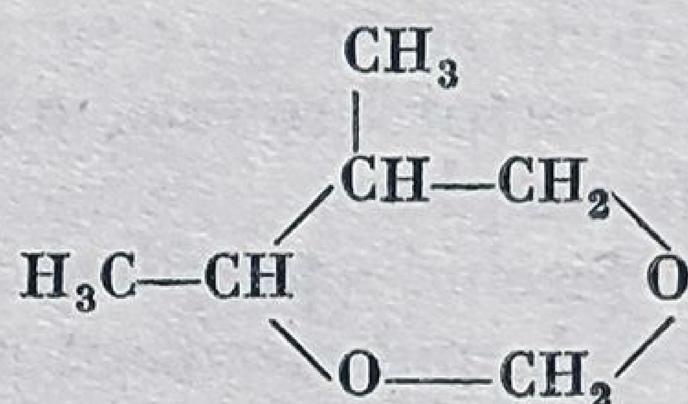
de țiței, astfel încît baza de materii prime pentru industria cauciucului sintetic (polibutadienei) este larg asigurată.

Evoluția tehnologiei procedeelor de separare și de dehidrogenare permite în momentul de față fabricarea izoprenului din izopentan. [1] Deși, în acest caz, problemele tehnologice sînt cu mult mai grele decît în cazul fabricării butadienei din butan, datorită costului redus al izopentanului și numărului mic de etape, procedeul prezintă avantaje apreciabile față de vechile procedee propuse în acest scop (de exemplu procedeul de preparare prin intermediul produsului de condensare al metil-etil-cetonei cu formaldehida: 2-metil-1-3-butilen-glicolul sau prin intermediul produsului de condensare al acetonei cu acetilena (dimetil-etinil-carbinol).

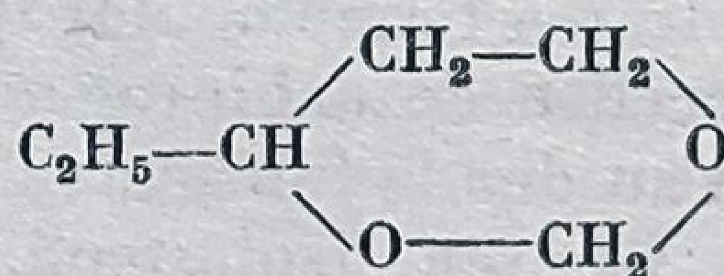
Totuși în cazul izoprenului se mai iau în considerație actualmente [2] și procedeele de fabricație prin intermediul produsului de condensare al formaldehidei cu izobutena (reacția „Prins"):



S-au studiat, de asemenea, posibilitățile de obținere a izoprenului din alți alchili-meta-dioxani ca, de exemplu, din 3-4-dimetil-dioxan-1-3:



care se prepară din 2-butenă cum și din 4-etil-dioxan-1-3:



care se prepară din 1-butenă.

De asemenea, se mai studiază actualmente posibilitățile de obținere a izoprenului prin descompunerea termică (demetanare) a dimerului propenei.

Fabricarea izobutenei pure este strîns legată de tehnologia țițeiului, atît în ce privește tehnologia separării din gazele rezultate în rafinărie, cît și a obținerii

---

[1] I. Friedstein, Him. Nauk prom-st SSSR (1958), p. 21; J. vses him. ob. im. D. Mendeleeva, vol. 1 (1961), p. 61.

[2] M. Hellin, H. Guerpillon, F. Caussement, Rev. Inst. Fr. du Pétrole no. 11 (1959), p. 15512; L. Mikeska, E. Arundale, Chem. Review, nr. 51 (1962), p. 505; H. Avati, Chem. Engng., vol. 68, nr. 11 (1961), p. 42.

prin dehidrogenarea izobutanului.[1] De altfel, fabricarea izobutenei interesează şi industria de petrol, întrucît, aşa cum se ştie, izobutena este utilizată la fabricarea izooctanului.

Fabricarea stirenului şi a α-metil-stirenului cuprinde o *etapă de alchilare* a benzenului — în prezenţa catalizatorilor electrofili — cu etenă respectiv cu propenă şi o *etapă de dehidrogenare* în cataliză eterogenă pe catalizatori conţinînd ZnO_2, CrO_3, CuO a etil-, respectiv izopropil-benzenului obţinut în prima etapă. Tehnologia acestor fabricaţii este foarte bine cunoscută[2], fiind aplicată de mulţi ani pe scară industrială. La noi în ţară s-au construit astfel de instalaţii la Combinatul de cauciuc sintetic.

Fabricaţia izopropil-benzenului (cumenul) interesează şi industria carburanţilor octanici, iar pe de altă parte, dehidrogenarea etil- şi izopropil-benzenului pune o serie de probleme tehnologice comune cu acelea întîlnite în procedeele termocatalitice aplicate la prelucrarea ţiţeiului, din aceste cauze aceste fabricaţii sînt discutate în cursul de Tehnologia ţiţeiului.

Pentru fabricarea nitrilului-acrilic se utilizează procedee în care se pleacă fie de la etilen-oxid[3] (respectiv de la etenă prin intermediul etilen-cianhidrinei), fie direct de la acetilenă şi acid cianhidric[4] în prezenţa unor soluţii de săruri cuproase amoniacale drept catalizator. Alegerea între aceste procedee este determinată în oarecare măsură de raportul dintre costul etenei şi costul acetilenei. La noi în ţară se aplică procedeul în care se pleacă de la acetilenă. Într-un procedeu recent[5] se aplică reacţia :



$$C_3H_6 + NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O.$$

Pentru fabricarea 2-clor-butadienei se aplică procedeul de adiţie a acidului clorhidric la vinil-acetilenă în prezenţa unor catalizatori formaţi de asemenea din soluţii amoniacale de săruri cuproase.

Extinderea studiilor actuale pare să deschidă perspectiva utilizării copolimerului etenă-propenă (conţinînd circa 30—40% propenă) ca produs elastomer.[6] În acest caz, asigurarea bazei de materii prime este şi mai strîns legată de tehnologia specifică industriei de petrol.

După unele date din literatură[7], în S.U.A. se prevede pentru 1965 o producţie de 3 400 mii tone etenă, 1 500 mii tone propenă, 1 000 mii tone butadienă şi 68 000 tone izopren.

---

[1] A Valet, J. Michaux, J. Bellec, H. Russel-Sheely Erdöl u. Kohle 1963 p. 100.

[2] J. Hornibrook, Chemistry industry, nr. 20 (1962), p. 872; J. Pauskin. A. Topciev, M. Kursceff, Izvest. Akad. Nauk SSSR, vol. 91 (1953), p. 779, 1141; S. Mcallister, în Brooks, *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol. 3, *loc. cit.*, p. 588; R. Boyer, J. Boundy, *Stirenul*, Reinhold, New-York (1952); H. Gibello, *Stirenul*, Dunod, Paris (1956);

J. Nichols, G. Welb, W. Heintzelman, B. Corsen, *Dehidrogenarea izopropilbenzenului*, Ind. Eng. Chem., vol. 41 (1949), p. 562.

[3] O. Bayer, Angew. Chem., vol. 61 (1949), p. 229.

[4] P. Kuntz, Petroleum Ref., vol. 32 (1953), p. 142; D. Thornton, Petroleum processing, nr. 9 (1954), p. 1589.

[5] XX. Erdöl und Kohle, nr. 5 (1960), p. 343.

[6] G. Natta şi colab., Rubber Age (1961), p. 636.

[7] Noutăţi în petrol şi chimie. Centrul de documentare M.I.P. Ch., nr. 12 (1961); XXX Rev. Inst. Fr. du Pétrole, nr. 4 (1961).

Costul fabricării izoprenului se apropie de acela al fabricării butadienei şi chiar, după unii autori, poate fi mai mic. [1]

2) *Procedee de polimerizare aplicate la fabricarea cauciucurilor sintetice.* În ceea ce priveşte procedeele de polimerizare aplicate la fabricarea cauciucurilor sintetice, procedeele de polimerizare în emulsie — în sistem continuu sau discontinuu — au fost, şi pentru moment continuă să fie aplicate pe scară industrială mare. Aceste procedee permit, aşa cum s-a mai spus, eliminarea rapidă a căldurii de reacţie, realizarea unui flux continuu de fabricaţie şi încorporarea ingredientelor de amestec (negru de fum, materiale de umplutură) chiar în latexul rezultat după polimerizare. În general, acest tip de procedee permite productivităţi mari pentru investiţii în instalaţii relativ mici.

În schimb, ele impun controlul unui mare număr de variabile ca, de exemplu: puritatea foarte mare pentru toţi componenţii sistemului (monomer, apă, emulgator, modificator, promotor, sau sistem „Redox", regulator), raportul de faze, *p*H-ul şi viscozitatea emulsiei, posibilitatea de coagulare etc.

În general procedeele de polimerizare în emulsie s-au aplicat mai frecvent la copolimerizare decît la polimerizarea monomerilor puri.

Principalele date de caracterizare a procedeelor de polimerizare şi copolimerizare în emulsie pentru 2-clorbutadienă, butadienă şi stiren sînt date în tabela 53[2].

Tabela 53

Date caracteristice diferitelor procedee de polimerizare în emulsie a dienelor

Componenţi, Temperatura	Policloro-butadiene	Procedeul, la cald, în prezenţa persulfatului	Procedeul, la rece, în prezenţa pirofosfatului	Procedeul, la rece, în prezenţa sulfoxilatului
2-Clorbutadienă	100			
Butadienă		75	75	75
Stiren		25	25	25
Apă	150	180	180	180
Emulsionant	4,0	4,7	4,7	4,5
Agent de dispersie	0,7	—	0,15	0,15
Electrolit	0,8	—	0,5	0,5
Dodecil-mercaptan	—	0,5	0,18	0,18
Sulf	0,6	—	—	—
Persulfat de potasiu	0,6	0,3	—	—
p-Mentonhidroxiperoxid	—	—	0,08	0,06
Sulfat feros ($FeSO_4 + H_2O$)	—	—	0,16	0,018
Pirofosfat de potasiu	—	—	0,19	—
Etilendiamino-tetraacetat de Na	—	—	—	0,027
Temperatura, °C	40	50	5	5

Proporţia de apă în sistem este de circa 60—80%.

Schema de principiu a circulaţiei materialelor într-o astfel de instalaţie se prezintă ca în figura 144.

[1] Noutăţi în petrol şi chimie. Centrul de documentare M.I.P. Ch., nr. 12 (1961).

[2] A. Bovey, M. Kolthoff, J. Meehan: „*Polimerizare în emulsie*" Interscience, New-York (1955).

Autoclavele de polimerizare au capacități în jurul a 20—30 m^3 și pot funcționa la presiuni între 8 și 10 at. Ele conțin două compartimente cu serpentine proprii de răcire cu amoniac și dispozitive de agitare.

Din examinarea datelor din tabela 54 se observă că în aceste procedee se formează procente apreciabile de produși de polimerizare prin adiție în pozițiile 1—2.

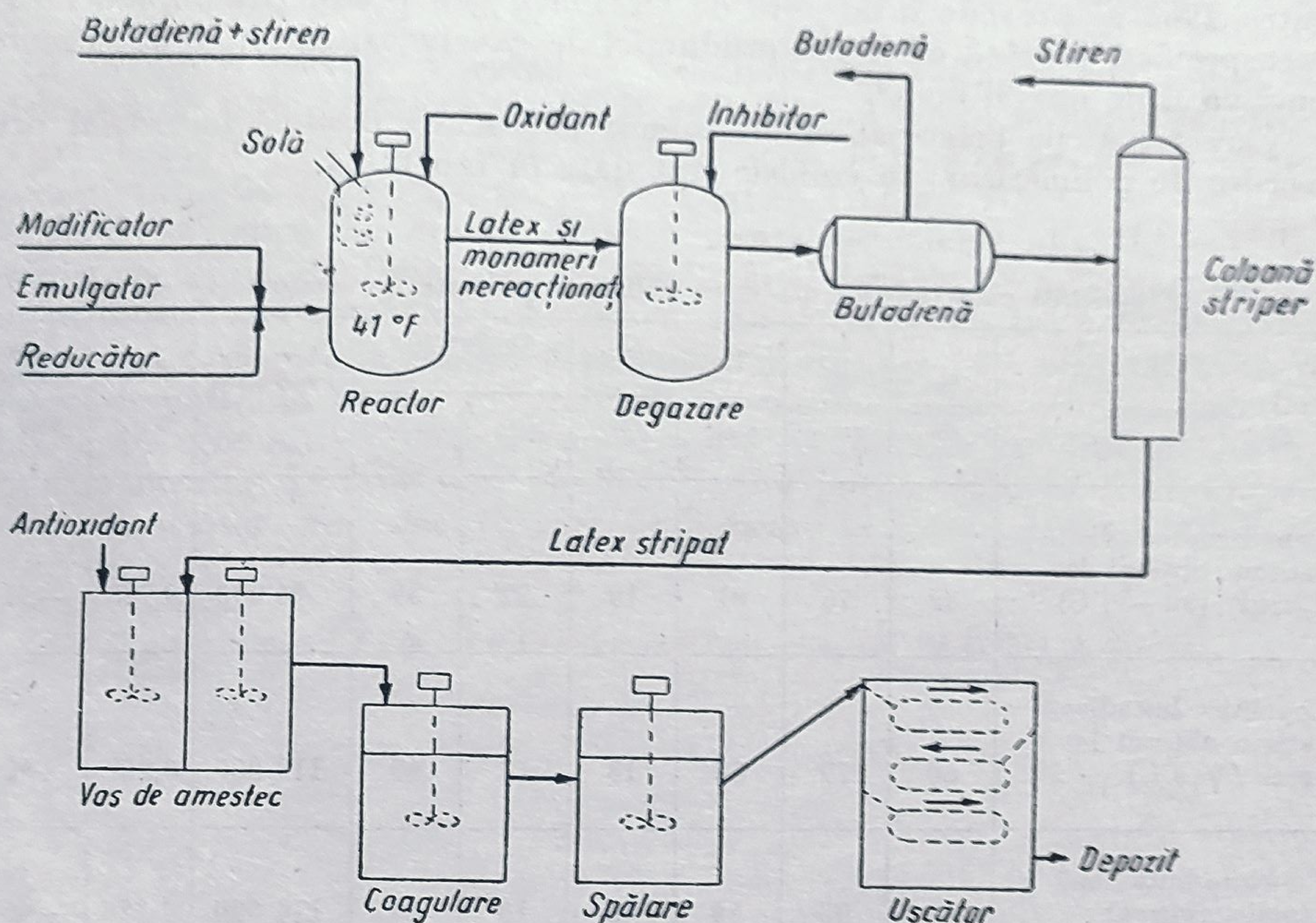


Fig. 144. Schema de principiu a circulației materialelor într-o instalație de copolimerizare în emulsie pentru fabricarea cauciucului sintetic.

În unele lucrări recente[1] s-a determinat — cu ajutorul spectrelor infraroșii—, variația proporției elementelor de structură cu configurație „cis" în funcție de temperatură.

Rezistența la tracțiune a cauciucurilor polibutadien-stirenice obținute la temperaturi între 30 și 50°C este, după prelucrare, de circa 200 kgf/cm², pe cînd aceea a cauciucurilor de același tip, obținute însă la temperaturi în jurul a + 5°C și prelucrate în condiții identice este de circa 290 kgf/cm².

Durata procesului este de circa 8—12 ore.

Alegerea procedeului celui mai economic este determinată de calitatea produsului obținut (calitate evaluată mai cu seamă prin durabilitatea anvelopelor). Actualmente se experimentează posibilitatea utilizării polibutadienei stereospecifice ca atare sau în amestec și a *cis*-polizoprenului, pentru care se prevede în 1966 o participație de circa 25% la totalul producției de cauciucuri sintetice.

[1] G. Bawn, Ruber and plastic Age (1961), p. 267.

Polibutadiene stereospecifice se obțin, după procedeele actuale, cu catalizatori solubili ca, de exemplu, butil-litiu care permite obținerea unui produs conținînd circa 94% cis 1-4-polibutadiene, 1,8% 1-4-trans-polibutadiene, restul fiind produși de alte tipuri structurale (de exemplu produși de adiție 3—4)[1].

În țările capitaliste s-au produs în 1961 circa 135 000 t cauciucuri stereospecifice, față de o producție totală de 2,7 milioane tone cauciucuri sintetice. Pentru 1963 se prevede o creștere de circa 300% a producției de cauciucuri stereospecifice, pe cînd creșterea producției de cauciucuri sintetice de celelalte tipuri va fi de numai 20%[2].

Caracteristicile principalilor elastomeri polidienici produși industrial prin procedee de polimerizare în emulsie sînt date în tabela 54.

Tabela 54

Proprietăți caracteristice ale unor polidiene utilizate ca elastomeri[1]

Elastomer	% conversie	% nesaturate	Tipul adiției		Configurația sterică		Greutate moleculară medie, g	Densitate la 25°C	Temperatura de vitrifiere °C
			1,4%	1,2%	cis%	trans%			
Copolimer butadienă-stiren obținut la „cald" (30—50°C)	72	76	81	19	22	59	94 000	0,933	—56
Copolimer butadienă-stiren obținut la rece (+ 5°C)	60	79	82	18	13	69	113 000	0,929	—52
Policloro-butadienă (policloropren)	—	95	54	46	10	84	114 000	1,229	—40

[1] P. Groggins, *Procese unitare în sinteza organică, loc. cit.*, p. 1 033.

În cazul polimerizării, în condiții analoge, a izoprenului se obțin, la 0°C, poliizopreni conținînd circa 10% unități structurale corespunzătoare unei polimerizări prin adiție în pozițiile 1—4 și cu configurația „cis", pe cînd la 100°C se obțin circa 30% astfel de unități.

Pentru stadiul actual al evoluției tehnologiei polimerizării dienelor sînt extrem de interesante analizele structurale ale polibutadienelor și ale poliizoprenilor obținuți în prezența dispersiilor de litiu sau a derivaților alchilici ai acestui metal (de exemplu butil- sau izobutil-litiu)[3].

Astfel, în cazul polibutadienelor se obțin, în prezența litiului, polimeri conținînd circa 35% unități structurale 1—4 cu configurația „cis", iar în prezența izobutil-litiului (dizolvat în heptan), circa 44% de astfel de unități structurale. În prezența sodiului acest conținut este de numai 10%.

---

[1] F. Dawans, G. Lefebre, Rev. Inst. Fr. du Pétrole, vol. 17, nr. 1 (1962), p. 110.
[2] Noutăți în petrol și chimie. Centrul de documentare M.I.P.Ch., nr. 12 (1961).
[3] A. Dolgopolsk, E. Tineakov, Him. Nauk prom-st SSSR (1961), p. 10.

În cazul poliizoprenilor se obține în prezența litiului circa 92% 1—4 cis poliizopren și în prezența butil-litiului circa 89%, pe cînd în prezența sodiului nu se obține practic cis-1-4-poliizopren (ci proporții mari de trans 1-4- și 3-4-poliizopren), iar în prezența butil-sodiului numai proporții reduse (în jurul a 4% de izomer cis).

Este important de semnalat că prezența solvenților polari (de exemplu a eterilor) determină scăderi apreciabile ale conținutului în polimer cu configurația „cis".

În prezența sistemelor catalitice trietil-aluminiu (sau alchil-sodiu) — tetraclorură de titan (sau halogenuri de vanadiu sau crom) se obțin polidiene liniare cristaline în care proporția de unități structurale 1—4 cis variază cu natura sistemului catalitic și cu raportul alchilmetal — $TiCl_4$.[1]

Lucrări sovietice au arătat că în prezența sistemelor $Al(C_2H_5)_3$—$Ti\,Cl_3$ se obțin polimeri conținînd circa 94% cis-1-4-poliizopren, pe cînd în cazul polibutadienei se obțin polimeri cu numai 71% cis-1-4-polibutadienă.

Pe lîngă configurația sterică a polimerului are, așa cum s-a mai spus, o deosebită importanță pentru proprietățile mecanice ale cauciucurilor sintetice și distribuția greutăților moleculare obținute în diferite condiții de lucru.

În momentul de față s-au publicat foarte puține date concrete asupra tehnologiei acestor procedee în curs de aplicare la scară semiindustrială și industrială.

---

[1] G. Natta și colab., La Chimica et l'Industria, vol. 41 (1959), p. 398.

CAPITOLUL XII

PRODUŞI MACROMOLECULARI DE POLICONDENSARE[1]

Problemele tehnologice ridicate de fabricaţia produşilor macromoleculari de policondensare sînt tot atît de numeroase şi diverse ca şi în cazul fabricării produşilor macromoleculari de polimerizare. Datorită însă faptului că în fabricaţia produşilor macromoleculari de policondensare se utilizează întotdeauna ca materii prime combinaţii funcţionale (alcooli polihidroxilici, fenoli, acizi policarboxilici, poliamine), problemele fabricării acestora sînt legate în mai mare măsură de tehnologia chimică organică generală şi de tehnologia materialelor plastice decît de tehnologia petrochimică care se ocupă de valorificarea hidrocarburilor pure.

Din această cauză problemele din acest domeniu nu vor fi tratate în cursul de Tehnologie petrochimică în care se vor enumera numai foarte sumar principalele noţiuni fundamentale şi principalii produşi industriali. Mai trebuie menţionat că unii din produşii macromoleculari, cu structura unor produşi de policondensare, sînt fie produşi naturali (celuloze, proteine), fie produşi rezultaţi printr-o modificare chimică a acestora (esteri şi eteri ai celulozelor, răşini de cazeină-formaldehidă etc.).

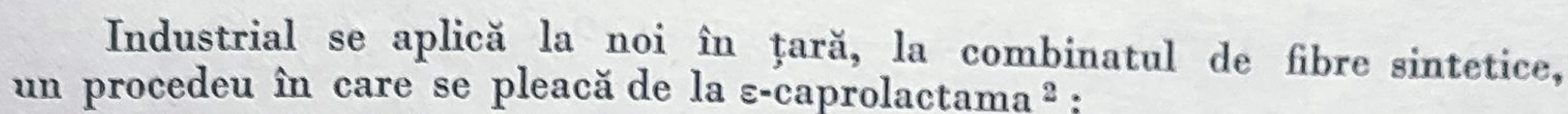
În general, în procesele denumite de policondensare se formează noi tipuri de legături (de exemplu, legături amidice : $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-$ sau esterice $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R$), prin reacţii între grupe funcţionale care fac parte din aceeaşi specie de molecule sau din specii de molecule diferite.

---

[1] I. Gavăt, D. Costescu, *Produşi macromoleculari*, Ed. tehnică, Bucureşti (1954); I. Losev, G. Petrov, *Chimia răşinilor sintetice*, Ed. tehnică, Bucureşti (1951); E. Barg, *Tehnologia maselor plastice sintetice*, Ed. tehnică, Bucureşti (1957); M. Martin, *Chimia răşinilor fenolice*, McGraw-Hill, New-York (1956); T. Carsvell, *Fenoplaste*, Interscience, New-York (1947); I. Bjorbsten, H. Tevey, *Poliesterii şi aplicaţiile lor*, Reinhold, New-York; L. Rogovin, *Bazele chimiei şi tehnologiei fabricării fibrelor chimice*, Goshimizdat, Moscova (1957); A. Müller, *Poliamide*, Springer, Berlin (1954); I. Inderfundth, *Tehnologia fabricării nylonului*, McGraw-Hill, New-York (1953); H. Lee, *Răşini epoxi*, Mc Graw-Hill, New-York (1957); E. Rochow, *Introducere în chimia siliconilor*, Mc Graw-Hill, New-York (1951); W. Carothers, *Colecţie de lucrări*, Interscience, New-York (1940); F. Blais, *Răşini aminice*, Reinhold, New-York (1959); Bjorkstein, J. Tavey, *Poliesterii şi aplicaţiile lor*, Reinhold, New-York (1956); *Fibre şi fire sintetice*, trad. din literatura sovietică de specialitate. Editura Acad. R.P.R., Inst. Rom. Sov., Seria tehnică, nr. 3, Bucureşti (1962).

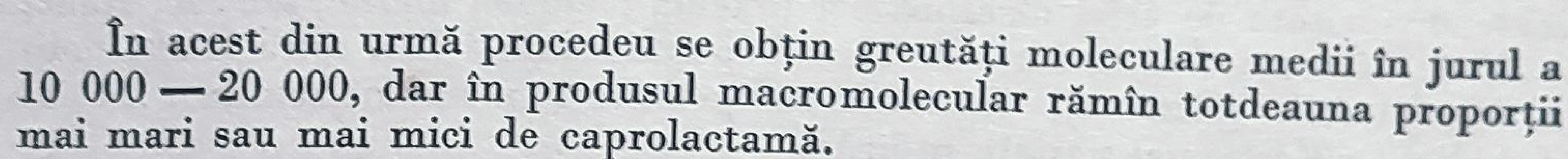
Produşii macromoleculari formaţi prin reacţii de policondensare au compoziţie procentuală diferită de a reactanţilor, întrucît simultan cu formarea combinaţiei macromoleculare are loc şi eliminarea unor grupe de atomi care constituie molecule cu greutăţi obişnuite (de exemplu apă sau hidracizi).

La reacţiile de policondensare pot participa reactanţi identici (homopolicondensare) sau reactanţi diferiţi (heteropolicondensare). Astfel amino-acizii pot da produşi de—homopolicondensare macromoleculari prin reacţii de tipul [1]:



$$n\ \underset{\text{acid amino-capronic}}{H_2N{-}(CH_2)_5{-}COOH} \longrightarrow \underset{\text{poliamidă}}{H[HN{-}(CH_2)_5{-}CO]_n{-}OH} + (n-1)\ H_2O$$

Industrial se aplică la noi în ţară, la combinatul de fibre sintetice, un procedeu în care se pleacă de la ε-caprolactama [2]:



$$\underset{\text{ε-caprolactamă}}{\underbrace{CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C{=}O}_{NH}} \xrightarrow{200^\circ-275^\circ C} \underset{\text{policaprolactamă (denumită „Capron")}}{H{-}(HN{-}(CH_2)_5{-}CO)_{n+1}{-}OH}$$

În acest din urmă procedeu se obţin greutăţi moleculare medii în jurul a 10 000 — 20 000, dar în produsul macromolecular rămîn totdeauna proporţii mai mari sau mai mici de caprolactamă.

Reacţiile de heteropolicondensare la care participă specii diferite de reactanţi sînt mai frecvent aplicate. Astfel, la noi în ţară se va aplica de asemenea procedeul de fabricaţie a fibrelor sintetice poliamidice prin policondensarea acidului adipic cu hexametilen-diamină [3]:

$$\underset{\text{acid adipic}}{HOOC(CH_2)_4{-}COOH} + \underset{\text{hexametilen diamină (1-6)}}{H_2N(CH_2)_6{-}NH_2} \longrightarrow \underset{\text{adipatul de hexametilen diamină („sare AH")}}{H_3N^+{-}(CH_2)_6{-}NH_3^+ \bar{+} OOC{-}(CH_2)_4{-}CO\bar{O}} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{260^\circ-300^\circ C} H{-}[HN{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO]_n{-}OH + H_2O$$

Se pot utiliza şi alţi acizi dicarboxilici (de exemplu acidul sebacic, suberic), cît şi diaminele obţinute din aceştia.

O altă reacţie de policondensare este reacţia dintre etilenglicol şi dimetiltereftalat [4] care conduce la produşi macromoleculari utilizabili ca fibre textile cunoscute sub denumirea de „Terilenă":

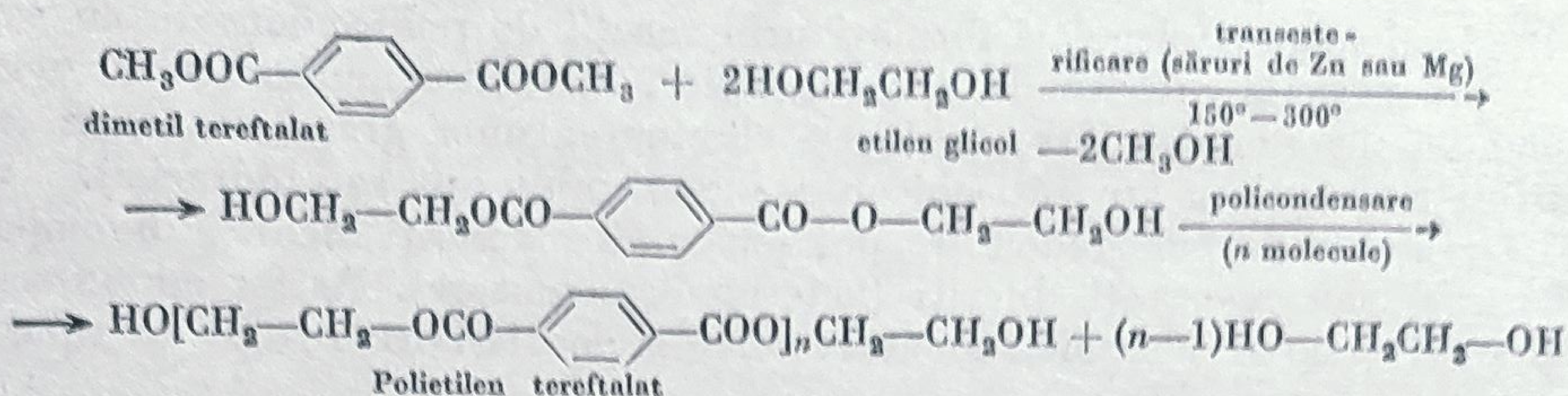
---

[1] H. Mark, S. Whitby, *Culegere din lucrările lui W. Carothers asupra polimerizării.* Interscience. New-York 1940.

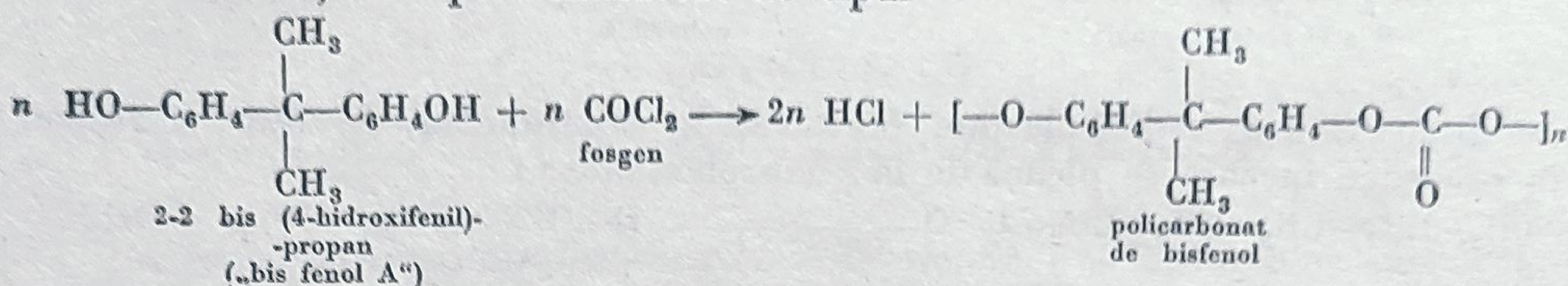
[2] ε - Caprolactama este obţinută din oxima ciclohexanonei prin transpoziţie Beckman sau prin reducere cu acid fosfoboric a nitrociclohexanului. Ciclohexanona necesară se obţine din fenol sau, prin oxidarea ciclohexanului separat din benzine. Ludewig, Chem. Techn., nr. 4 (1952), p. 523.

[3] Acidul adipic se fabrică din ciclohexanonă (sau direct din ciclohexan) obţinută ca mai sus. Hexametilen-diamina se obţine din acid adipic prin hidrogenarea dinitrilului respectiv sau din 2-4-butin-diol prin intermediul dinitrilului acidului dihidro-muconic.

[4] O sursă importantă de materii prime pentru obţinerea acidului tereftalic este *p*-xilenul separat din benzinele de aromatizare şi reformare catalitică. Fabricarea etilen-glicolului se bazează de asemenea pe etena obţinută în industria petrochimică. Procedee noi de fabricaţie a dimetiltereftalatului au fost puse la punct la noi în ţară. A. Glatz, I. Dinulescu, rev. Chimie A.S.I.T., nr. 11 (1960), p. 5.



Prin reacții de policondensare de tipul

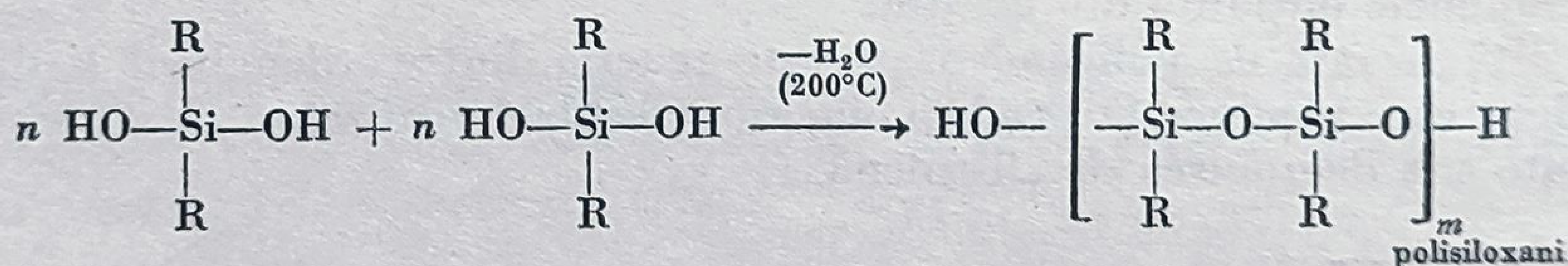


s-au obținut poliesteri cu mare stabilitate termică.[1] În general s-au utilizat o mare diversitate de acizi dicarboxilici (oxalic, malonic, maleic, sebacic, ftalic, izoftalic) și o mare diversitate de alcooli polihidroxilici (tri, tetra și alți polimetilenglicooli, glicerină), obținîndu-se poliesteri macromoleculari „rășini alchidice“ cu cele mai variate utilizări.

Dintre acestea, produșii de policondensare ai glicerinei cu anhidrida ftalică („gliptali“) oferă, datorită posibilităților de formare a unor compuși mai mult sau mai puțin ramificați cu proprietăți diferite, un larg domeniu de utilizare.

Reacțiile de policondensare ale acizilor policarboxilici cu alcoolii și cu diaminele sînt reacții reversibile care ajung la o stare de echilibru corespunzătoare unui anumit grad de policondensare (denumit prin convenție, tot grad de polimerizare). Deplasarea acestui echilibru și atingerea unui alt grad de polimerizare se poate face prin eliminarea apei rezultate în reacție.

Un loc aparte îl ocupă reacțiile de policondensare ale alchil-și aril- silanolilor $(R)_2Si(OH)_2$ care pot conduce la polisiloxani, produși cu foarte variate întrebuințări.[2] Aceștia au heterocatene de tipul :

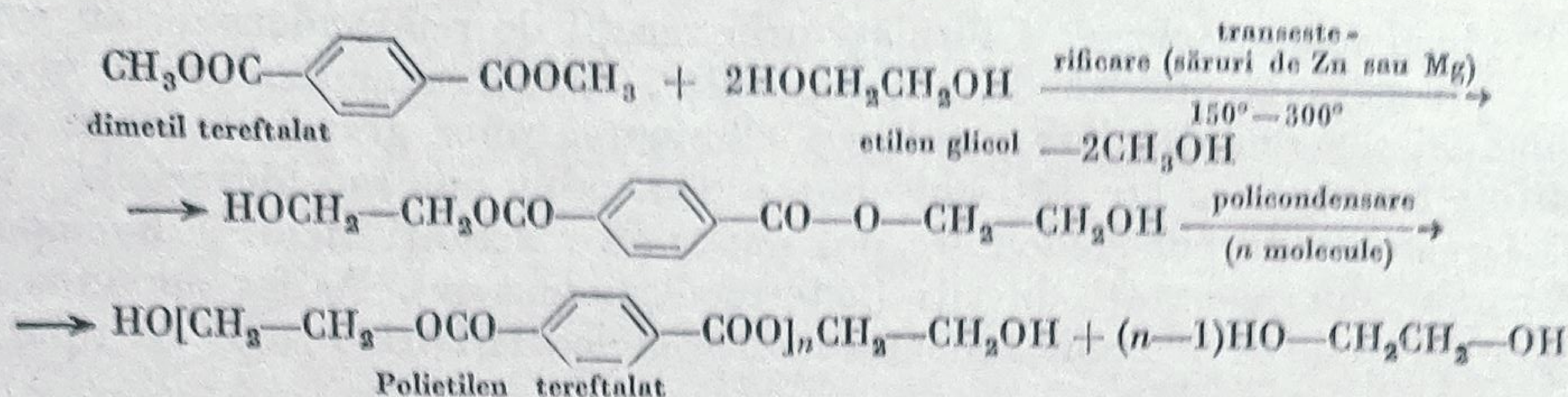


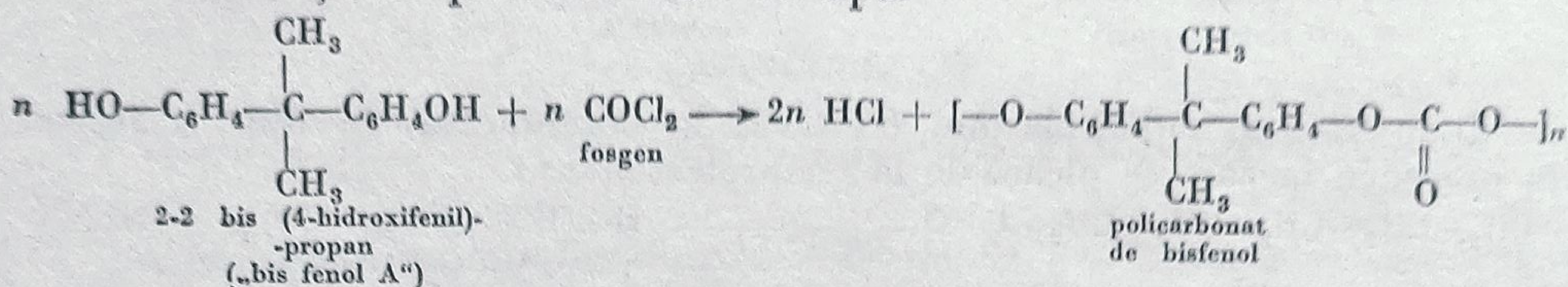
Reacții de tipul acesta sînt mult studiate și aplicate în ultimul timp datorită numeroaselor întrebuințări specifice a polisiloxanilor (denumiți arbitrar și siliconi), ca : lichide de presiune în aparaturi hidraulice care funcționează în intervale foarte largi de temperatură, lubrifianți, antispumanți, materiale dielectrice, materiale plastice termorigide, elastomeri (metilpolisiloxani cu greutăți moleculare între 300 000 și 400 000), unsori consistente, pelicule de protecție etc.

---

[1] xx. Chem. Engng. (1960), p. 174.
A. Schnell, Angew. Chem., vol. 68 (1956), p. 633.

[2] W. Noll, în Winnacker, Weingartner, *Tehnologie chimică organică*, vol. IV, Editura tehnică, București (1959), p. 219.



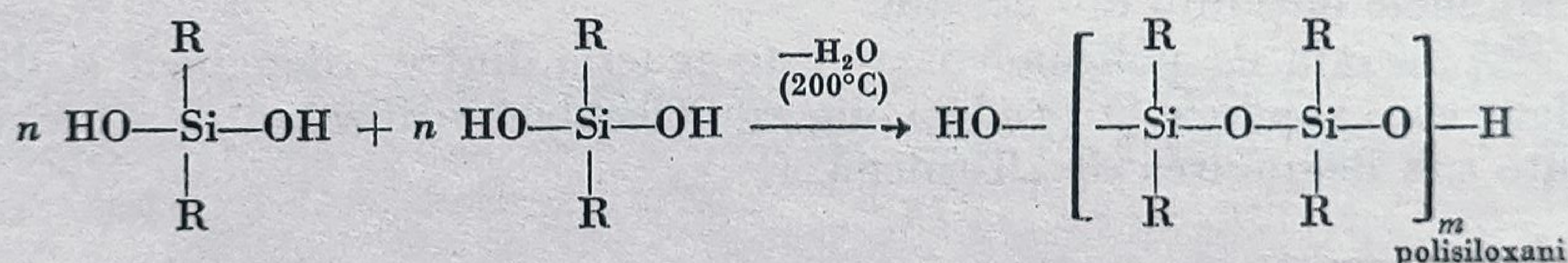


s-au obţinut poliesteri cu mare stabilitate termică.[1] În general s-au utilizat o mare diversitate de acizi dicarboxilici (oxalic, malonic, maleic, sebacic, ftalic, izoftalic) şi o mare diversitate de alcooli polihidroxilici (tri, tetra şi alţi polimetilenglicooli, glicerină), obţinîndu-se poliesteri macromoleculari „răşini alchidice" cu cele mai variate utilizări.

Dintre acestea, produşii de policondensare ai glicerinei cu anhidrida ftalică („gliptali") oferă, datorită posibilităţilor de formare a unor compuşi mai mult sau mai puţin ramificaţi cu proprietăţi diferite, un larg domeniu de utilizare.

Reacţiile de policondensare ale acizilor policarboxilici cu alcoolii şi cu diaminele sînt reacţii reversibile care ajung la o stare de echilibru corespunzătoare unui anumit grad de policondensare (denumit prin convenţie, tot grad de polimerizare). Deplasarea acestui echilibru şi atingerea unui alt grad de polimerizare se poate face prin eliminarea apei rezultate în reacţie.

Un loc aparte îl ocupă reacţiile de policondensare ale alchil-şi aril- silanolilor $(R)_2Si(OH)_2$ care pot conduce la polisiloxani, produşi cu foarte variate întrebuinţări.[2] Aceştia au heterocatene de tipul :

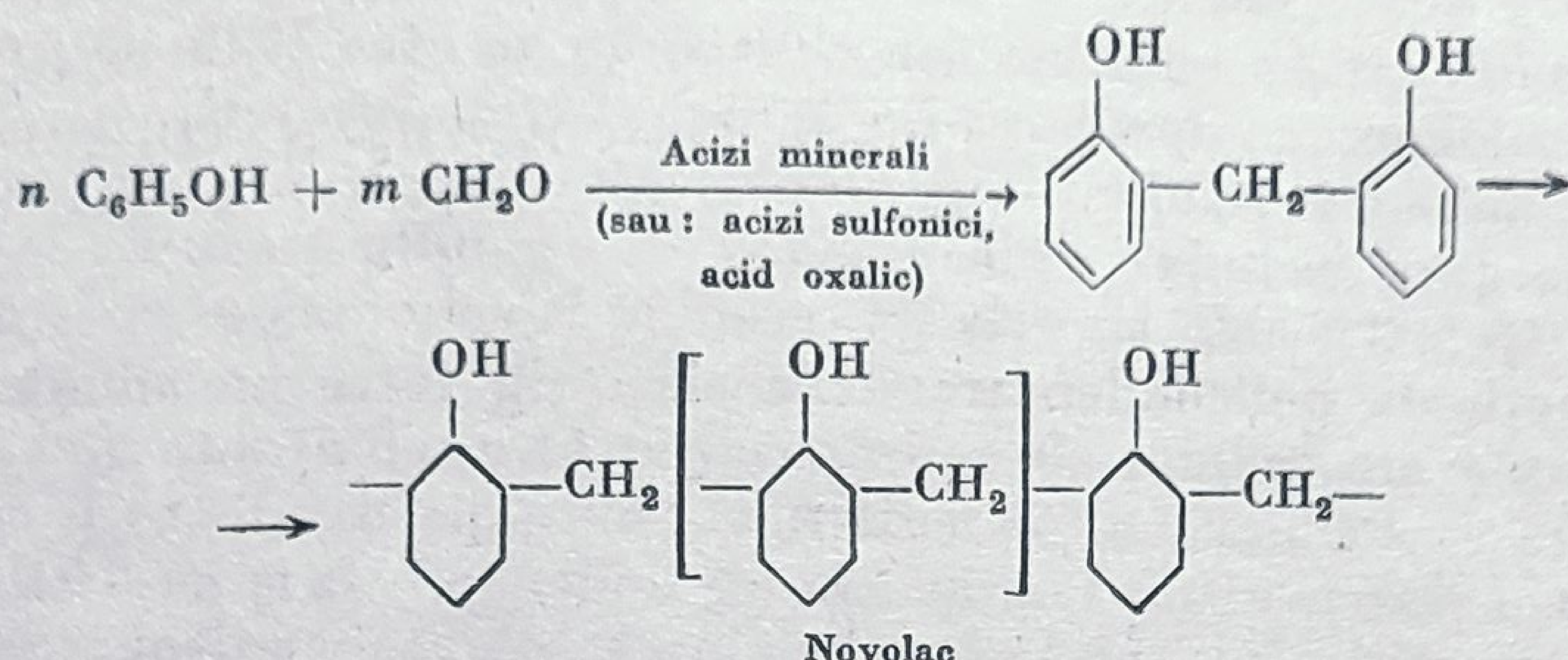


Reacţii de tipul acesta sînt mult studiate şi aplicate în ultimul timp datorită numeroaselor întrebuinţări specifice a polisiloxanilor (denumiţi arbitrar şi siliconi), ca : lichide de presiune în aparaturi hidraulice care funcţionează în intervale foarte largi de temperatură, lubrifianţi, antispumanţi, materiale dielectrice, materiale plastice termorigide, elastomeri (metilpolisiloxani cu greutăţi moleculare între 300 000 şi 400 000), unsori consistente, pelicule de protecţie etc.

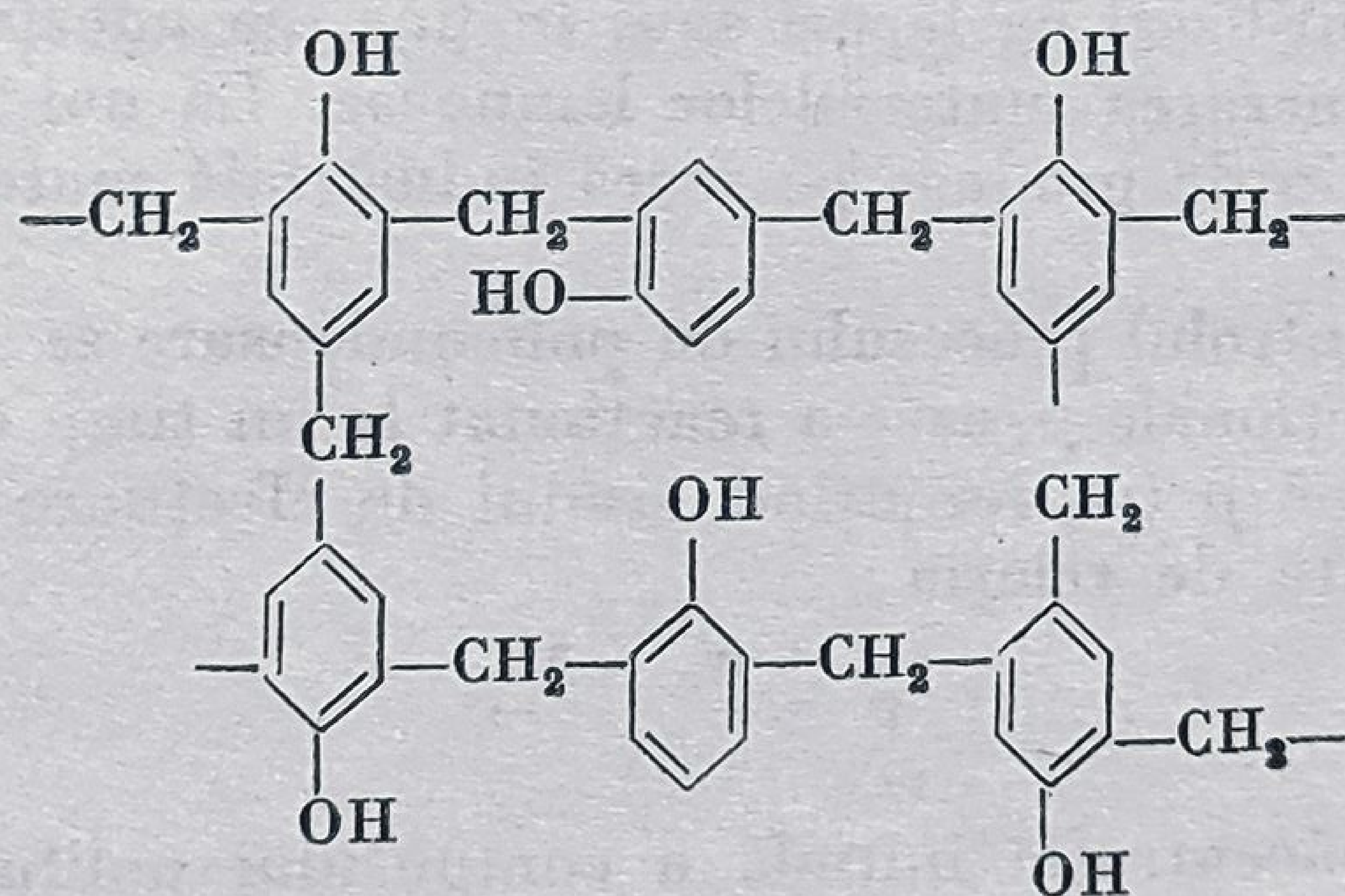
---

[1] xx. Chem. Engng. (1960), p. 174.
A. Schnell, Angew. Chem., vol. 68 (1956), p. 633.
[2] W. Noll, în Winnacker, Weingartner, *Tehnologie chimică organică*, vol. IV, Editura tehnică, Bucureşti (1959), p. 219.

Dintre numeroasele reacții de heteropolicondensare se vor mai cita aici reacțiile clasice de formare ale bachelitelor prin policondensarea fenolilor (fenolul propriu-zis, crezoli, xilenoli, rezorcină etc.) cu aldehidele (cel mai frecvent se utilizează formaldehida și apoi furfurolul). În funcție de condițiile de lucru se pot obține o serie de produși diferiți. Astfel, în mediu acid, cu un exces de fenol față de formaldehidă se obțin produși termoplastici (novolacuri : fuzibile și solubile, cu greutate moleculară medie între 300—1 300) formați prin policondensarea dihidroxifenilmetanilor obținuți într-o primă etapă :



În mediu alcalin, cu un exces de formaldehidă față de fenol, se obțin, într-o primă etapă — la temperaturi sub 100°C — produși fuzibili și solubili (numiți „resoli“) sau parțial solubili (numiți „rezitoli“). Aceștia au structuri parțial analoge acelora ale novolacurilor, dar posedă grupe metilolice ($—CH_2OH$) capabile să determine la temperaturi mai ridicate (150°C) formarea (practic ireversibilă) a unor produși termorigizi („rezite“ : infuzibile și insolubile) cu structuri tridimensionale de tipul :

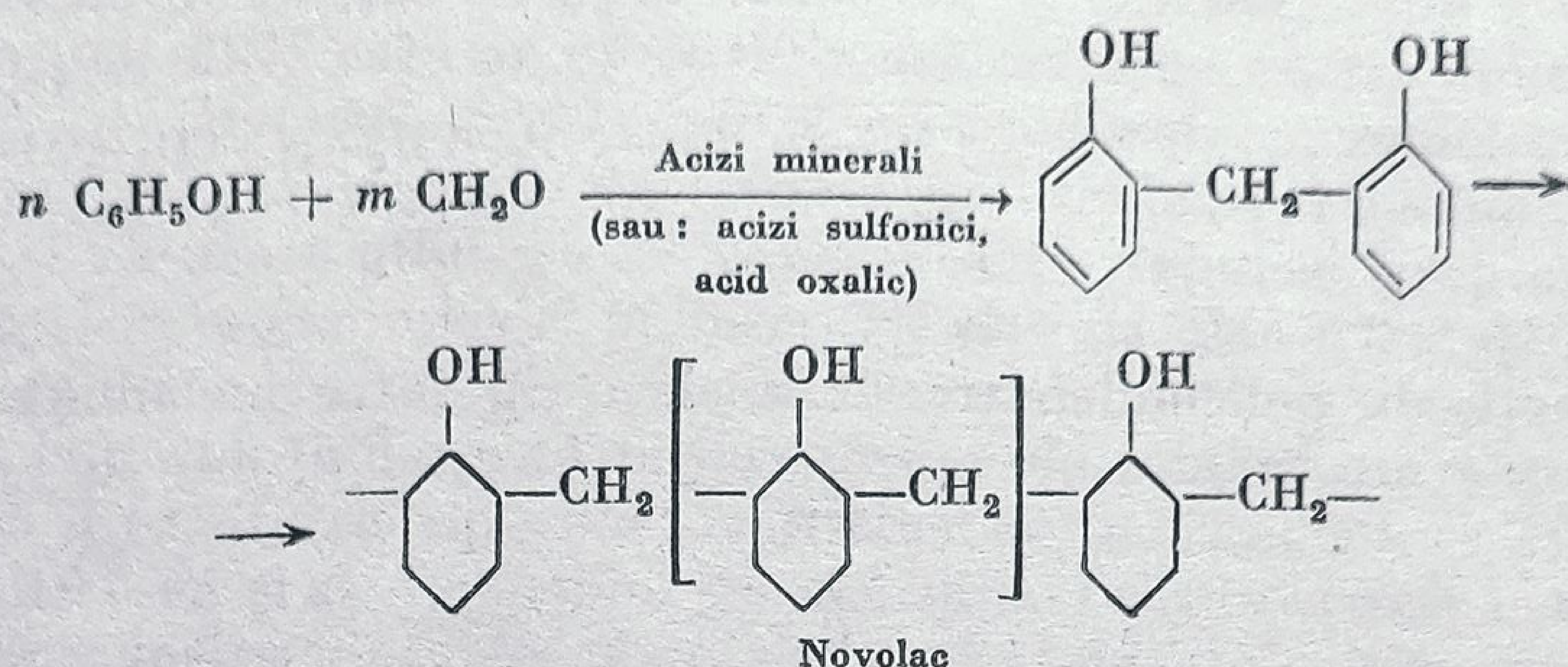


Numeroasele probleme privind fabricația, proprietățile și întrebuințările (ca : lacuri, piese de turnare și de presare) bachelitelor nu pot face însă obiectul acestui capitol. Se va sublinia aici însă numai faptul că atît fenolul cît și formaldehida sînt materii prime produse în cantități mari, de industria petrochimică.

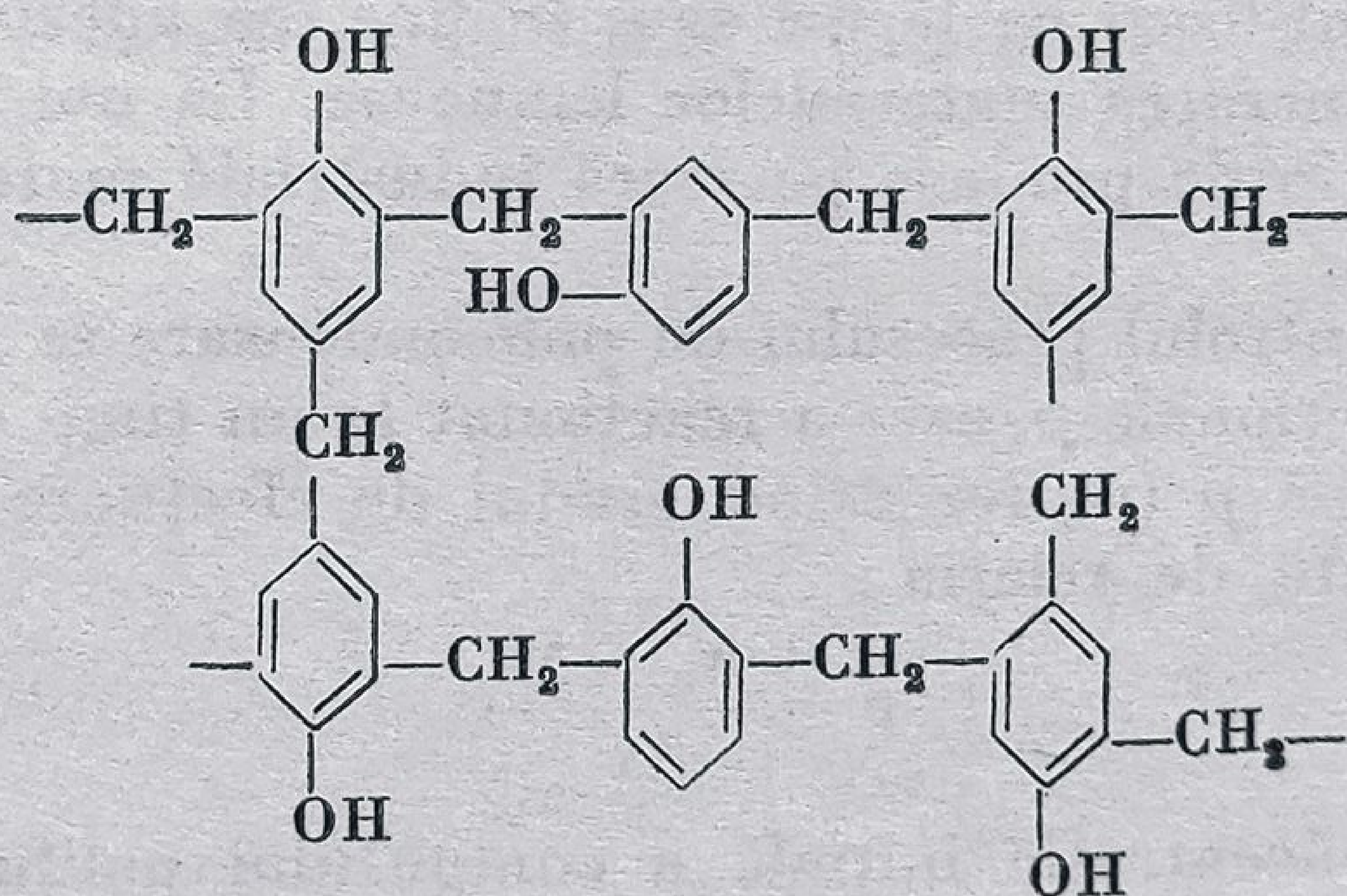
O altă serie de produși care se obțin prin reacții de policondensare practic ireversibile sînt aminoplastele. Aceste reacții pun unele probleme analoge acelora întîlnite la fenoplaste.

Printre cele mai importante din această categorie sînt reacțiile de policondensare dintre uree și formaldehidă (în exces), care conduc la produși

Dintre numeroasele reacții de heteropolicondensare se vor mai cita aici reacțiile clasice de formare ale bachelitelor prin policondensarea fenolilor (fenolul propriu-zis, crezoli, xilenoli, rezorcină etc.) cu aldehidele (cel mai frecvent se utilizează formaldehida și apoi furfurolul). În funcție de condițiile de lucru se pot obține o serie de produși diferiți. Astfel, în mediu acid, cu un exces de fenol față de formaldehidă se obțin produși termoplastici (novolacuri : fuzibile și solubile, cu greutate moleculară medie între 300—1 300) formați prin policondensarea dihidroxifenilmetanilor obținuți într-o primă etapă :



În mediu alcalin, cu un exces de formaldehidă față de fenol, se obțin, într-o primă etapă — la temperaturi sub 100°C — produși fuzibili și solubili (numiți „resoli") sau parțial solubili (numiți „rezitoli"). Aceștia au structuri parțial analoge acelora ale novolacurilor, dar posedă grupe metilolice (—CH_2OH) capabile să determine la temperaturi mai ridicate (150°C) formarea (practic ireversibilă) a unor produși termorigizi („rezite" : infuzibile și insolubile) cu structuri tridimensionale de tipul :

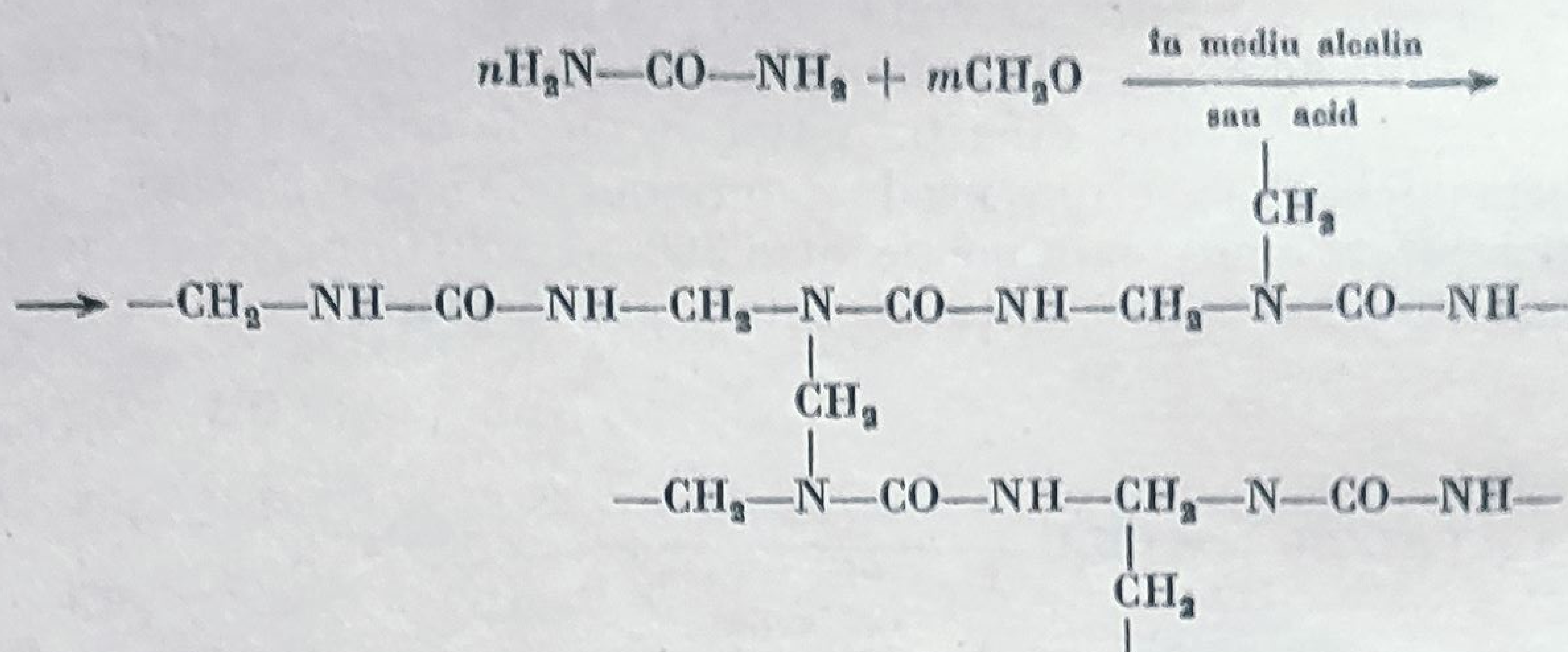


Numeroasele probleme privind fabricația, proprietățile și întrebuințările (ca : lacuri, piese de turnare și de presare) bachelitelor nu pot face însă obiectul acestui capitol. Se va sublinia aici însă numai faptul că atît fenolul cît și formaldehida sînt materii prime produse în cantități mari, de industria petrochimică.

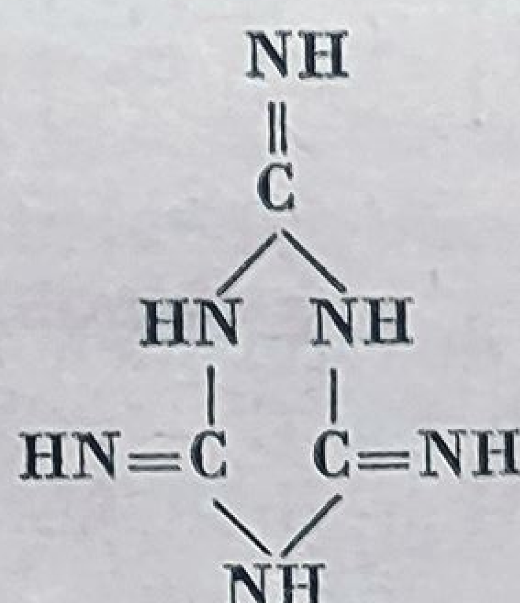
O altă serie de produși care se obțin prin reacții de policondensare practic ireversibile sînt aminoplastele. Aceste reacții pun unele probleme analoge acelora întîlnite la fenoplaste.

Printre cele mai importante din această categorie sînt reacțiile de policondensare dintre uree și formaldehidă (în exces), care conduc la produși

macromoleculari (rășini carbamidice) cu structuri liniare sau ramificate (termoreactive) care, după unii autori, ar putea avea structuri de tipul[1]



Prin reacții de policondensare de același tip între melamină (triaminotriazina :



obținută industrial din diciandiamidă) și formaldehidă[2] se obțin produși cu proprietăți și intrebuințări analoge. În general, produșii de tipul acesta au cele mai variate întrebuințări și pot fi ușor prelucrați prin presare, laminare ori pot fi utilizați ca lacuri sau, în fine, ca adezivi cu excepționale calități pentru aglomerarea materialelor lemnoase. La noi în țară se prevede producerea acestui tip de produse pe scară industrială mare pentru fabricarea placajelor din lemn.

Urmărirea și controlul procesului de policondensare se face stabilind fracțiunea de grupe funcționale p, care a reacționat la un timp dat.[3]

Această fracțiune p (reprezentînd gradul de efectuare a reacției de policondensare) este dată de relația :

$$p = \frac{N_0 - N}{N},$$

în care : N_0 este concentrația inițială a compusului polifuncțional;
N — concentrația compusului polifuncțional la timpul t.

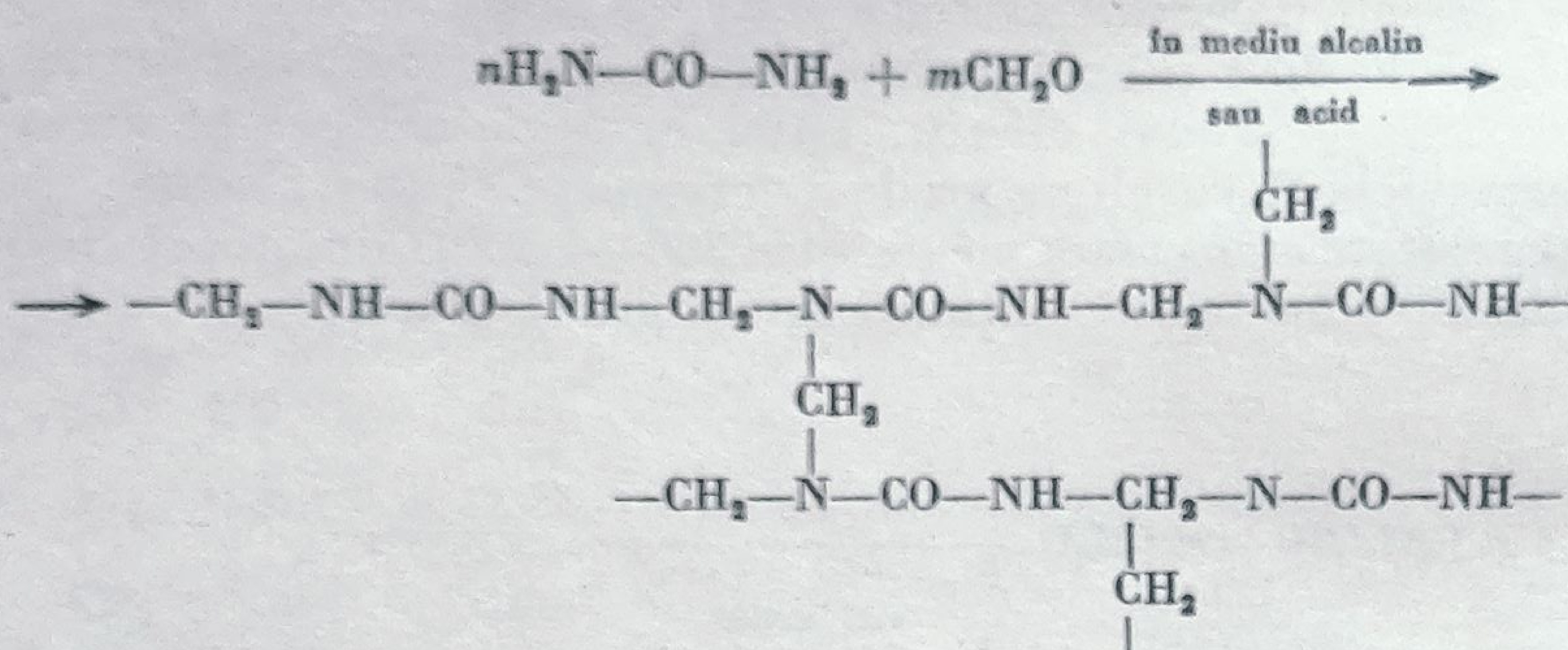
De cele mai multe ori p poate fi determinat prin titrare.

Gradul de „polimerizare“ P este dat de relația:

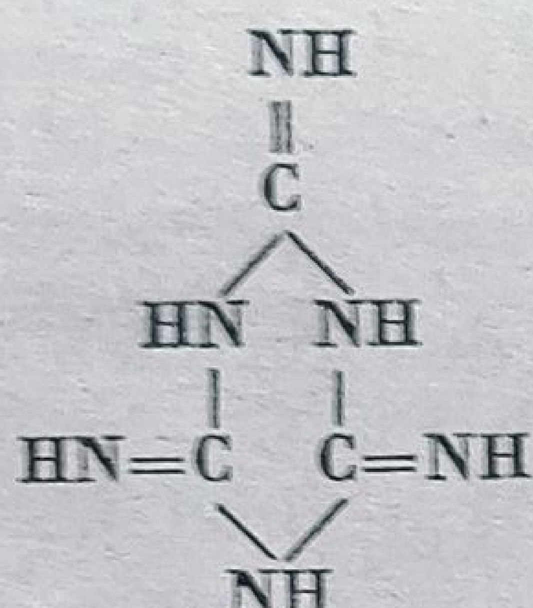
$$P = \frac{N_0}{N} = \frac{N_0}{N_0(1-p)} = \frac{1}{1-p}.$$

[1] De Jong, Rec. trav. chim., Pays-Bas, vol. 61 (1952), p. 643, 890; *ibid.*, vol. 72 (1953), p. 139.
[2] Ogata, Okono, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), p. 5728.
[3] J. Flory, Chem. Review, vol. 41 (1946), p. 137.

macromoleculari (rășini carbamidice) cu structuri liniare sau ramificate (termoreactive) care, după unii autori, ar putea avea structuri de tipul[1]



Prin reacții de policondensare de același tip între melamină (triaminotriazina :



obținută industrial din diciandiamidă) și formaldehidă[2] se obțin produși cu proprietăți și intrebuințări analoge. În general, produșii de tipul acesta au cele mai variate întrebuințări și pot fi ușor prelucrați prin presare, laminare ori pot fi utilizați ca lacuri sau, în fine, ca adezivi cu excepționale calități pentru aglomerarea materialelor lemnoase. La noi în țară se prevede producerea acestui tip de produse pe scară industrială mare pentru fabricarea placajelor din lemn.

Urmărirea și controlul procesului de policondensare se face stabilind fracțiunea de grupe funcționale p, care a reacționat la un timp dat.[3]

Această fracțiune p (reprezentînd gradul de efectuare a reacției de policondensare) este dată de relația :

$$p = \frac{N_0 - N}{N},$$

în care : N_0 este concentrația inițială a compusului polifuncțional;
N — concentrația compusului polifuncțional la timpul t.

De cele mai multe ori p poate fi determinat prin titrare.

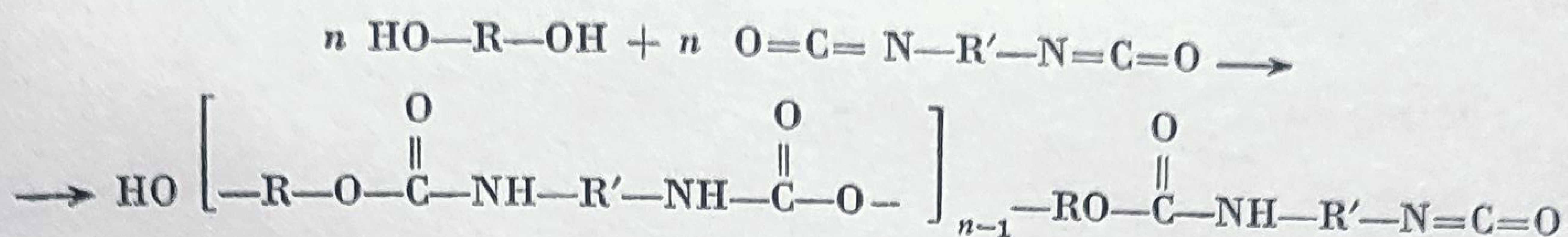
Gradul de „polimerizare“ P este dat de relația:

$$P = \frac{N_0}{N} = \frac{N_0}{N_0(1-p)} = \frac{1}{1-p}.$$

---

[1] De Jong, Rec. trav. chim., Pays-Bas, vol. 61 (1952), p. 643, 890; *ibid.*, vol. 72 (1953), p. 139.
[2] Ogata, Okono, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), p. 5728.
[3] J. Flory, Chem. Review, vol. 41 (1946), p. 137.

Un loc aparte îl ocupă reacțiile de adiție ale glicolilor la izocianați, prin care se formează poliuretani[1] :



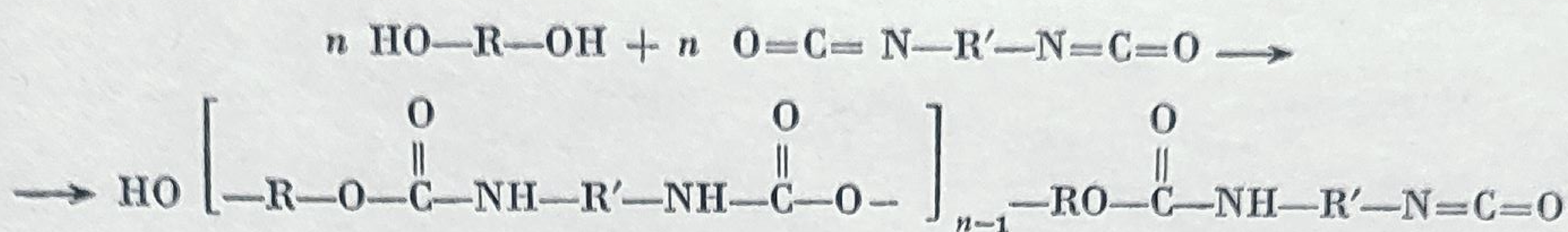
Se vede că în reacția de tipul acesta nu se elimină vreun grup de atomi, ci are loc o poliadiție care ar putea fi considerată ca un tip aparte de reacție de polimerizare. Datorită faptului însă că produsul macromolecular rezultat are structura unui poliester (al unui acid de tipul acidului carbamic : R — NH — — COOR) și că acest produs este saponificabil, avînd și proprietăți fizice și mecanice analoge poliamidelor, poliuretanii sînt de obicei tratați împreună cu produșii de policondensare propriu-zisă. În ultimul timp aceștia au căpătat o deosebită importanță datorită proprietăților elastomere ale unora dintre ei. Numărul și diversitatea tipurilor de produși de policondensare este extrem de mare, de altfel ca și al domeniilor de utilizare. Printre clasele mai importante de astfel de produși care se fabrică sau urmează să fie fabricați în viitorul apropiat la noi în țară enumerăm, cu titlu de orientare : *fenoplastele*, utilizate ca mase de presare și turnare, *amino-plastele* utilizate de asemenea ca mase de presare și de turnare și ca adezivi, și *poliesterii* (fibre sintetice, lacuri etc.). Trebuie subliniat faptul că la noi în țară, datorită posibilității de asigurare a bazei de materii prime din petrol, se dezvoltă o puternică industrie de fibre sintetice, astfel că, în scurt timp, producția acestora va ajunge la 7 000 t/an.

---

[1] Sauders, Slocombe, Chem. Review (1948), p.203. I. Matei, E. Cocea, A. Petruș, *Studii și cercetări*, Acad. R.P.R., Filiala Iași, Fascicula 2 (1962), p. 231, 241.

Un loc aparte îl ocupă reacțiile de adiție ale glicolilor la izocianați, prin care se formează poliuretani[1] :

$$n\ HO—R—OH + n\ O=C=N—R'—N=C=O \longrightarrow$$

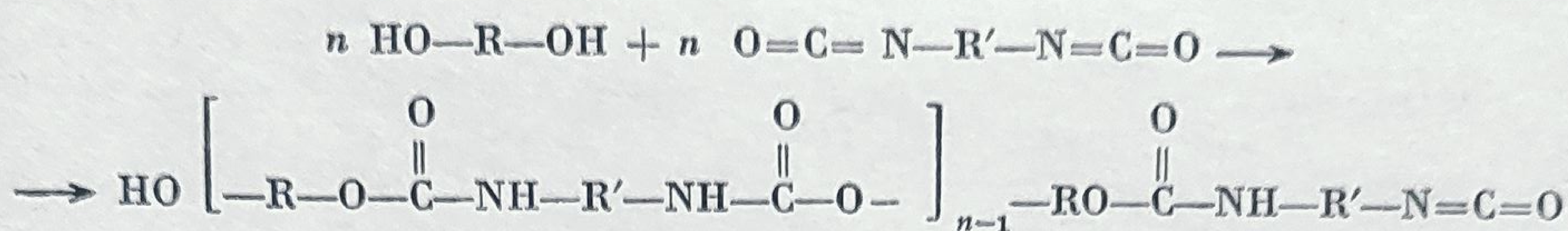


Se vede că în reacția de tipul acesta nu se elimină vreun grup de atomi, ci are loc o poliadiție care ar putea fi considerată ca un tip aparte de reacție de polimerizare. Datorită faptului însă că produsul macromolecular rezultat are structura unui poliester (al unui acid de tipul acidului carbamic : R — NH — — COOR) și că acest produs este saponificabil, avînd și proprietăți fizice și mecanice analoge poliamidelor, poliuretanii sînt de obicei tratați împreună cu produșii de policondensare propriu-zisă. În ultimul timp aceștia au căpătat o deosebită importanță datorită proprietăților elastomere ale unora dintre ei. Numărul și diversitatea tipurilor de produși de policondensare este extrem de mare, de altfel ca și al domeniilor de utilizare. Printre clasele mai importante de astfel de produși care se fabrică sau urmează să fie fabricați în viitorul apropiat la noi în țară enumerăm, cu titlu de orientare : *fenoplastele*, utilizate ca mase de presare și turnare, *amino-plastele* utilizate de asemenea ca mase de presare și de turnare și ca adezivi, și *poliesterii* (fibre sintetice, lacuri etc.). Trebuie subliniat faptul că la noi în țară, datorită posibilității de asigurare a bazei de materii prime din petrol, se dezvoltă o puternică industrie de fibre sintetice, astfel că, în scurt timp, producția acestora va ajunge la 7 000 t/an.

---

[1] Sauders, Slocombe, Chem. Review (1948), p.203. I. Matei, E. Cocea, A. Petruş, *Studii şi cercetări*, Acad. R.P.R., Filiala Iaşi, Fascicula 2 (1962), p. 231, 241.

Un loc aparte îl ocupă reacțiile de adiție ale glicolilor la izocianați, prin care se formează poliuretani[1]:



$$n\ \mathrm{HO{-}R{-}OH} + n\ \mathrm{O{=}C{=}N{-}R'{-}N{=}C{=}O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \mathrm{HO}\left[\mathrm{{-}R{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}R'{-}NH{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}}\right]_{n-1}\mathrm{{-}RO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}R'{-}N{=}C{=}O}$$

Se vede că în reacția de tipul acesta nu se elimină vreun grup de atomi, ci are loc o poliadiție care ar putea fi considerată ca un tip aparte de reacție de polimerizare. Datorită faptului însă că produsul macromolecular rezultat are structura unui poliester (al unui acid de tipul acidului carbamic : R — NH — — COOR) și că acest produs este saponificabil, avînd și proprietăți fizice și mecanice analoge poliamidelor, poliuretanii sînt de obicei tratați împreună cu produșii de policondensare propriu-zisă. În ultimul timp aceștia au căpătat o deosebită importanță datorită proprietăților elastomere ale unora dintre ei. Numărul și diversitatea tipurilor de produși de policondensare este extrem de mare, de altfel ca și al domeniilor de utilizare. Printre clasele mai importante de astfel de produși care se fabrică sau urmează să fie fabricați în viitorul apropiat la noi în țară enumerăm, cu titlu de orientare : *fenoplastele*, utilizate ca mase de presare și turnare, *amino-plastele* utilizate de asemenea ca mase de presare și de turnare și ca adezivi, și *poliesterii* (fibre sintetice, lacuri etc.). Trebuie subliniat faptul că la noi în țară, datorită posibilității de asigurare a bazei de materii prime din petrol, se dezvoltă o puternică industrie de fibre sintetice, astfel că, în scurt timp, producția acestora va ajunge la 7 000 t/an.

---

[1] Sauders, Slocombe, Chem. Review (1948), p.203. I. Matei, E. Cocea, A. Petruș, *Studii și cercetări*, Acad. R.P.R., Filiala Iași, Fascicula 2 (1962), p. 231, 241.

CAPITOLUL XIII

CALCULE STOECHIOMETRICE ȘI TEHNOLOGICE

a. Calculul compoziției amestecului de echilibru pentru diferite presiuni în reacția de descompunere termică a metanului

Să se calculeze compoziția amestecului de echilibru al reacției:



$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \qquad (1)$$

pentru 1, 0,5 și 0,1 at.

Aplicînd reacției de mai sus legea acțiunii maselor, se obține:

$$K_p = \frac{(p_{H_2})^2}{(p_{CH_4})}, \qquad (2)$$

în care:

p_{H_2} este presiunea parțială a hidrogenului în amestecul de echilibru;
p_{CH_4} — presiunea parțială a metanului în amestecul de echilibru;
K_p — constanta de echilibru exprimată prin presiuni parțiale.

Conform relației

$$\Delta Z° = -RT \ln K_p.$$

Pentru cazul cînd $\Delta Z° = 0$, $\ln K_p = 0$, deci $K_p = 1$.
După legea lui Raoult, presiunea parțială a unui gaz în amestec este egală cu presiunea totală înmulțită cu fracția molară a gazului în amestec:

$$p = PN. \qquad (3)$$

CAPITOLUL XIII

CALCULE STOECHIOMETRICE ŞI TEHNOLOGICE

a. Calculul compoziției amestecului de echilibru pentru diferite presiuni în reacția de descompunere termică a metanului

Să se calculeze compoziția amestecului de echilibru al reacției :



$$CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2 \qquad (1)$$

pentru 1, 0,5 şi 0,1 at.

Aplicînd reacției de mai sus legea acțiunii maselor, se obține :

$$K_p = \frac{(p_{H_2})^2}{(p_{CH_4})}, \qquad (2)$$

în care :

p_{H_2} este presiunea parțială a hidrogenului în amestecul de echilibru;
p_{CH_4} — presiunea parțială a metanului în amestecul de echilibru;
K_p — constanta de echilibru exprimată prin presiuni parțiale.

Conform relației

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K_p.$$

Pentru cazul cînd $\Delta Z^\circ = 0$, $\ln K_p = 0$, deci $K_p = 1$.
După legea lui Raoult, presiunea parțială a unui gaz în amestec este egală cu presiunea totală înmulțită cu fracția molară a gazului în amestec :

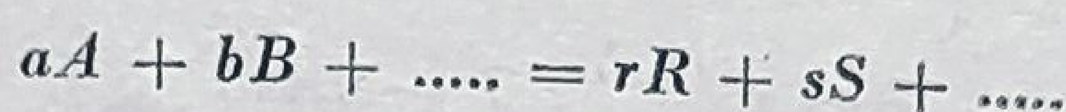
$$p = PN. \qquad (3)$$

Înlocuind în ecuația (2) presiunea parțială p cu valoarea din relația (3), iar pe N_{H_2} cu $\frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{CH_4}}$, respectiv N_{CH_4} cu $\frac{n_{CH_4}}{n_{H_2} + n_{CH_4}}$, se obține :

$$K_p = \frac{(n_{H_2})^2}{n_{CH_4}} \cdot \frac{P^2}{P} \cdot \frac{(n_{H_2} + n_{CH_4})}{(n_{H_2} + n_{CH_4})^2} = \frac{(n_{H_2})^2}{n_{CH_4}} \cdot \frac{P}{(n_{H_2} + n_{CH_4})}, \qquad (4)$$

în care n reprezintă numărul de moli.

Considerînd reacția de forma :



$$aA + bB + ... = rR + sS + ...$$

ecuația generală care dă constanta de echilibru K_p este :

$$K_p = \left[\frac{(n_R)^r (n_S)^s ...}{(n_A)^a (n_B)^b ...}\right] \left[\frac{P}{n_A + n_B + ... n_R + n_S ...}\right]^{(r + s + ...) - (a + b + ...)},$$

în care :

n_A, n_B sînt numărul de moli ai reactanților, la echilibru ;
n_R, n_S — numărul de moli ai produșilor de reacție, la echilibru ;
a, b, r, s — numărul de moli din ecuația stoechiometrică.

Considerînd că din cantitatea inițială de 1 mol metan se transformă, conform ecuației (1), x moli, cantitatea de metan netransformată la echilibru va fi :

$$CH_4 = 1 - x.$$

Dacă pentru 1 mol metan transformat se formează 2 moli de hidrogen, pentru x moli metan transformat se vor forma la echilibru :

$$H_2 = 2x.$$

În total se vor forma :

$$1 - x + 2x = x + 1 \text{ moli}.$$

Înlocuind în ecuația (2) presiunea parțială p cu valoarea din relația (3), iar pe N_{H_2} cu $\frac{n_{H_2}}{n_{H_2} + n_{CH_4}}$, respectiv N_{CH_4} cu $\frac{n_{CH_4}}{n_{H_2} + n_{CH_4}}$, se obține :

$$K_p = \frac{(n_{H_2})^2}{n_{CH_4}} \cdot \frac{P^2}{P} \cdot \frac{(n_{H_2} + n_{CH_4})}{(n_{H_2} + n_{CH_4})^2} = \frac{(n_{H_2})^2}{n_{CH_4}} \cdot \frac{P}{(n_{H_2} + n_{CH_4})}, \quad (4)$$

în care n reprezintă numărul de moli.

Considerînd reacția de forma :



$$aA + bB + \ldots.. = rR + sS + \ldots..$$

ecuația generală care dă constanta de echilibru K_p este :

$$K_p = \left[\frac{(n_R)^r (n_S)^s \ldots}{(n_A)^a (n_B)^b \ldots}\right] \left[\frac{P}{n_A + n_B + \ldots.. n_R + n_S \ldots}\right]^{(r + s + \ldots) - (a + b + \ldots)},$$

în care :

n_A, n_B sînt numărul de moli ai reactanților, la echilibru;
n_R, n_S — numărul de moli ai produșilor de reacție, la echilibru;
a, b, r, s — numărul de moli din ecuația stoechiometrică.

Considerînd că din cantitatea inițială de 1 mol metan se transformă, conform ecuației (1), x moli, cantitatea de metan netransformată la echilibru va fi :

$$CH_4 = 1 - x.$$

Dacă pentru 1 mol metan transformat se formează 2 moli de hidrogen, pentru x moli metan transformat se vor forma la echilibru :

$$H_2 = 2x.$$

În total se vor forma :

$$1 - x + 2x = x + 1 \text{ moli.}$$

a) Aplicînd formula (4) pentru $P = 1$ at, și $K_p = 1$

$$K_p = \frac{(n_{H_2})^2}{n_{CH_4}} \cdot \frac{P}{n_{H_2} + n_{CH_4}} = \frac{(2x)^2}{1 - x} \cdot \frac{1}{1 - x + 2x} = 1;$$

rezolvînd :

$$5x^2 = 1$$

$$x = 0{,}445.$$

Cantitatea de metan la echilibru și în condiția considerată ($K_p = 1$) va fi :

$$\%CH_4 = \frac{1 - x}{x + 1} 100 = \frac{1 - 0{,}445}{0{,}445 + 1} 100 = 38{,}3\%,$$

$$\%\ H_2 = 100 - 38{,}3 = 61{,}7\ \%;$$

b) la $P = 0{,}5$ at și $K_p = 1$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{1 - x} \cdot \frac{0{,}5}{1 - x + 2x} = 1,$$

$$3x^2 = 1, \text{ deci } x = 0{,}573;$$

$$\%CH_4 = \frac{1 - 0{,}573}{0{,}573 + 1} 100 = 27{,}1\%;$$

$$\%H_2 = 100 - 27{,}1 = 72{,}9\%;$$

c) la $P = 0{,}1$ at și $K_p = 1$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{1 - x} \cdot \frac{0{,}1}{1 - x + 2x} = 1,$$

$$1{,}4\ x^2 = 1, \text{ deci } x = 0{,}850,$$

$$\%CH_4 = \frac{0{,}15}{1{,}85} 100 = 8{,}18\%;$$

$$\%H_2 = 100 - 8{,}18 = 91{,}82\%.$$

a) Aplicînd formula (4) pentru $P = 1$ at, și $K_p = 1$

$$K_p = \frac{(n_{H_2})^2}{n_{CH_4}} \cdot \frac{P}{n_{H_2} + n_{CH_4}} = \frac{(2x)^2}{1 - x} \cdot \frac{1}{1 - x + 2x} = 1;$$

rezolvînd :

$$5x^2 = 1$$

$$x = 0{,}445.$$

Cantitatea de metan la echilibru și în condiția considerată $(K_p = 1)$ va fi :

$$\%CH_4 = \frac{1 - x}{x + 1} 100 = \frac{1 - 0{,}445}{0{,}445 + 1} 100 = 38{,}3\%,$$

$$\%\ H_2 = 100 - 38{,}3 = 61{,}7\ \%;$$

b) la $P = 0{,}5$ at și $K_p = 1$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{1 - x} \cdot \frac{0{,}5}{1 - x + 2x} = 1,$$

$$3x^2 = 1, \text{ deci } x = 0{,}573;$$

$$\%CH_4 = \frac{1 - 0{,}573}{0{,}573 + 1} 100 = 27{,}1\%;$$

$$\%H_2 = 100 - 27{,}1 = 72{,}9\%;$$

c) la $P = 0{,}1$ at și $K_p = 1$

$$K_p = \frac{(2x)^2}{1 - x} \cdot \frac{0{,}1}{1 - x + 2x} = 1,$$

$$1{,}4\ x^2 = 1, \text{ deci } x = 0{,}850,$$

$$\%CH_4 = \frac{0{,}15}{1{,}85} 100 = 8{,}18\%;$$

$$\%H_2 = 100 - 8{,}18 = 91{,}82\%.$$

Reacţia (1) avînd loc cu creşterea numărului de moli gazoşi, presiunile scăzute deplasează echilibrul spre dreapta.

Analizînd rezultatele obţinute se vede că la presiunea de 0,1 at conversia metanului în hidrogen este mult mai mare decît la presiunea de 1 at.

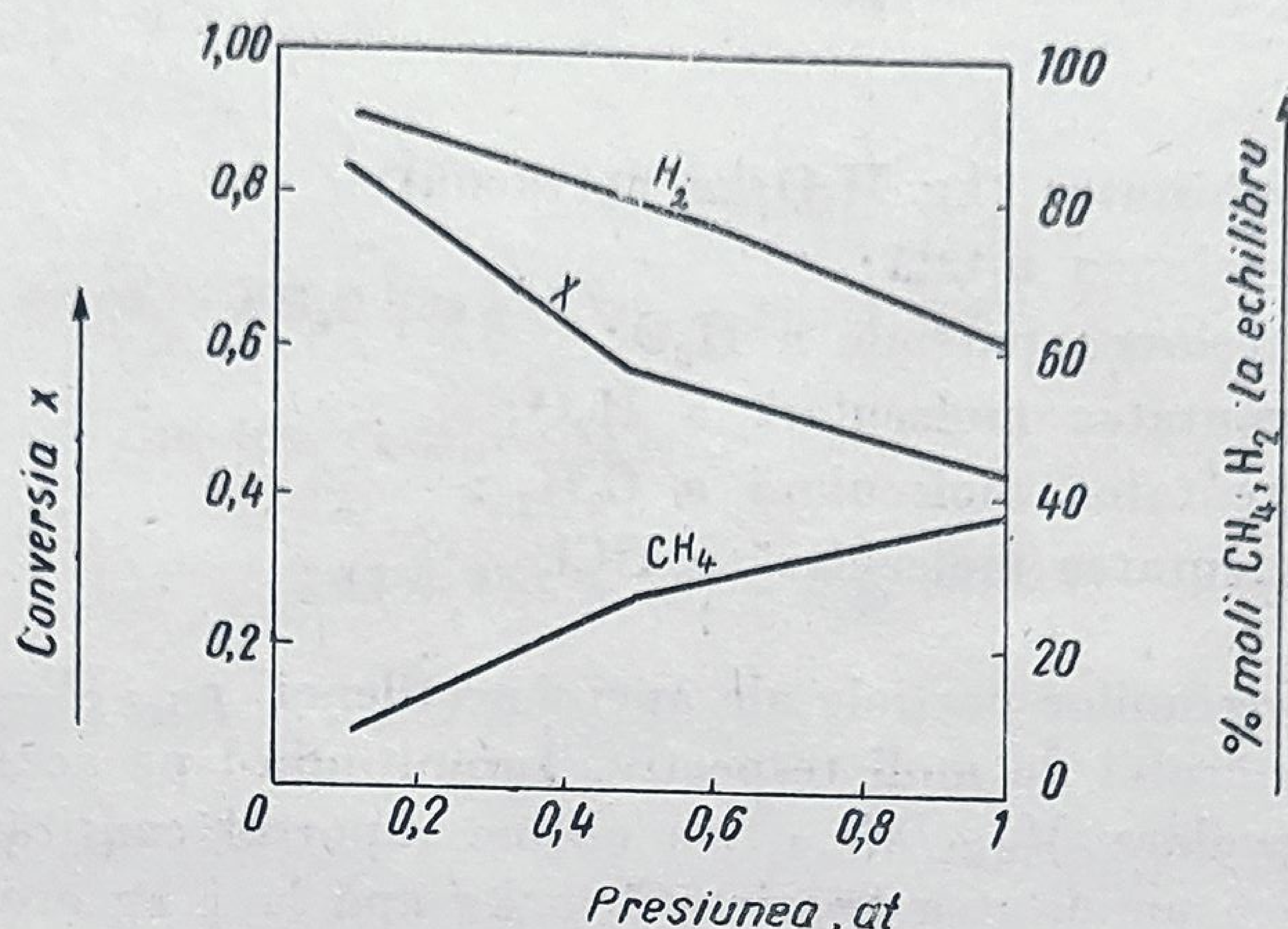


Fig. 145. Variaţia conversiei x şi a concentraţiei de echilibru cu presiunea pentru reacţia $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$.

În figura 145 este trasată curba variaţiei conversiei x şi a concentraţiilor de echilibru ale CH_4 şi H_2 cu presiunea.

b. Uscarea gazelor (Calculul cantităţii de H_2SO_4 necesară pentru uscarea acetilenei şi a acidului clorhidric)

Să se calculeze cantitatea de acid sulfuric fumans cu 20% SO_3 liber, utilizat la concentrarea acidului sulfuric dintr-o instalaţie de uscare a acetilenei şi a acidului clorhidric gazos, necesară fabricării clorurii de vinil.

Umiditatea gazelor este umiditatea maximă a gazelor la temperatura de 20°C şi presiunea de 1 at.

Acidul sulfuric utilizat la uscare are o concentraţie de 96%.

Tensiunea maximă a vaporilor de apă la 20°C:

$$p_{H_2O} = 0,02383 \ \text{kg/cm}^2,$$

$$P_{totală} = 1,00000 \ \text{kg/cm}^2.$$

Greutatea moleculară a acetilenei, $M_{C_2H_2} = 26$ g moli.
Greutatea moleculară a acidului clorhidric, $M_{HCl} = 36,5$ g moli.

Greutatea moleculară a apei, $M_{H_2O} = 18$ g moli.
Umiditatea gazelor se calculează după formula

$$X = \frac{M_{H_2O}}{M_{C_2H_2}} \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}},$$

în care :

X este umiditatea (kg H_2O/kg acetilenă);
P — presiunea totală;
p_{H_2O} — presiunea parțială a H_2O;
M_{H_2O} — greutatea moleculară a H_2O;
$M_{C_2H_2}$ — greutatea moleculară a C_2H_2;
M_{HCl} — greutatea moleculară a HCl.

Raportul presiunilor parțiale ale apei și acetilenei $p_{H_2O}/P—p_{H_2O}$ este egal cu raportul numărului de moli respectiv. Înmulțindu-l pe acesta cu raportul greutăților moleculare $M_{H_2O}/M_{C_2H_2}$, se obține raportul cantităților, exprimat în greutate, adică umiditatea exprimată în kg apă la 1 kg acetilenă anhidră.

Astfel,

$$X_{C_2H_2} = \frac{18}{26} \cdot \frac{0{,}02383}{1{,}00000 - 0{,}02383} = \frac{18}{26} \cdot \frac{0{,}02383}{0{,}97617} = 0{,}0168 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg } C_2H_2};$$

$$X_{HCl} = \frac{18}{36{,}5} \cdot \frac{0{,}02383}{0{,}97617} = 0{,}0122 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg HCl}}.$$

Dacă pentru 1 kg clorură de vinil se utilizează 0,490 kg C_2H_2 și 0,750 kg HCl, pentru 1 kg clorură de vinil va trebui îndepărtat :

$$0{,}490 \times 0{,}0168 + 0{,}750 \times 0{,}0122 = 0{,}0174 \text{ kg } H_2O.$$

Presupunînd că uscarea se face cu H_2SO_4 96%, se va calcula numai excesul de acid sulfuric fumans necesar menținerii concentrației.

Utilizînd un acid sulfuric fumans cu 20% SO_3 liber, se va dilua la acid sulfuric de 96%.

Într-un kilogram de H_2SO_4 vor fi disponibile 200 g SO_3 liber, adică $\frac{200}{80} =$ $= 2{,}5$ moli SO_3, 80 fiind greutatea moleculară a SO_3.

Deoarece 1 mol SO_3(80) absoarbe 1 mol apă (18), 2,5 moli SO_3 vor absorbi $2{,}5 \times 18 = 45$ g apă, cînd concentrația acidului fumans va scădea la o concentrație de 100% (monohidrat).

Deoarece acidul cu care se lucrează are o concentrație de 96%, înseamnă că se vor mai absorbi încă x grame de apă.

Greutatea moleculară a apei, $M_{H_2O} = 18$ g moli.
Umiditatea gazelor se calculează după formula

$$X = \frac{M_{H_2O}}{M_{C_2H_2}} \frac{p_{H_2O}}{P - p_{H_2O}},$$

în care :

X este umiditatea (kg H_2O/kg acetilenă);
P — presiunea totală;
p_{H_2O} — presiunea parțială a H_2O;
M_{H_2O} — greutatea moleculară a H_2O;
$M_{C_2H_2}$ — greutatea moleculară a C_2H_2 ;
M_{HCl} — greutatea moleculară a HCl.

Raportul presiunilor parțiale ale apei și acetilenei $p_{H_2O}/P—p_{H_2O}$ este egal cu raportul numărului de moli respectiv. Înmulțindu-l pe acesta cu raportul greutăților moleculare $M_{H_2O}/M_{C_2H_2}$, se obține raportul cantităților, exprimat în greutate, adică umiditatea exprimată în kg apă la 1 kg acetilenă anhidră.

Astfel,

$$X_{C_2H_2} = \frac{18}{26} \cdot \frac{0{,}02383}{1{,}00000 - 0{,}02383} = \frac{18}{26} \cdot \frac{0{,}02383}{0{,}97617} = 0{,}0168 \ \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg } C_2H_2};$$

$$X_{HCl} = \frac{18}{36{,}5} \cdot \frac{0{,}02383}{0{,}97617} = 0{,}0122 \ \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg HCl}}.$$

Dacă pentru 1 kg clorură de vinil se utilizează 0,490 kg C_2H_2 și 0,750 kg HCl, pentru 1 kg clorură de vinil va trebui îndepărtat :

$$0{,}490 \times 0{,}0168 + 0{,}750 \times 0{,}0122 = 0{,}0174 \text{ kg } H_2O.$$

Presupunînd că uscarea se face cu H_2SO_4 96%, se va calcula numai excesul de acid sulfuric fumans necesar menținerii concentrației.

Utilizînd un acid sulfuric fumans cu 20% SO_3 liber, se va dilua la acid sulfuric de 96%.

Într-un kilogram de H_2SO_4 vor fi disponibile 200 g SO_3 liber, adică $\frac{200}{80} =$ $= 2{,}5$ moli SO_3, 80 fiind greutatea moleculară a SO_3.

Deoarece 1 mol SO_3(80) absoarbe 1 mol apă (18), 2,5 moli SO_3 vor absorbi $2{,}5 \times 18 = 45$ g apă, cînd concentrația acidului fumans va scădea la o concentrație de 100% (monohidrat).

Deoarece acidul cu care se lucrează are o concentrație de 96%, înseamnă că se vor mai absorbi încă x grame de apă.

x se determină printr-o ecuaţie simplă, rezultată din egalitatea dintre produsul dintre concentraţia de lucru (96%) şi cantitatea de acid final $(100 + x)$ şi produsul dintre cantitatea de acid monohidrat (100) înmulţită cu concentraţia acestuia (100%) :

$$(100 + x)\ 0,96 = 100 \cdot 1;$$

$$x = 4,15 \text{ g } H_2O/100 \text{ g } H_2SO_4 = 41,5 \text{ g } H_2O/\text{kg } H_2SO_4.$$

În total, 1 kg acid fumans va absorbi :

$$45 + 41,5 = 86,5 \text{ g } H_2O.$$

Pentru 1 kg clorură de vinil vor fi necesare :

$$\frac{17,4}{86,5} = 0,200 \text{ kg } H_2SO_4 \text{ cu } 20\%\ SO_3.$$

c. Calculul distribuţiei derivaţilor formaţi la clorurarea propanului

1) Să se calculeze proporţia de monoclorură şi policlorură formate la clorurarea propanului.

Raport molar hidrocarbură/clor : 5.

Dacă se clorurează în condiţii constante cu exces de hidrocarbură, randamentul în monocloruri şi policloruri se poate obţine din ecuaţia :

$$X = KY, \tag{1}$$

în care X este raportul în greutate monoclorură/policlorură,

Y — raportul molar hidrocarbură/clor;
K — o constantă care pentru propan are valoarea 1,65.

sau $X = \frac{x}{y}$ în care x este % greutate monocloruri,
y — % greutate policloruri.

În diagrama din figura 146 se observă că la un raport molar hidrocarbură/clor = 5, raportul în greutate monoclorură/policlorură = 8,25

$$\frac{x}{y} = 8,25 \tag{2}$$

sau, aplicînd relația (1),

$$\frac{x}{y} = 1{,}65 \times \frac{5}{1} = 8{,}25.$$

Aceasta înseamnă că la 8,25 părți greutate monoclorură corespunde o parte policlorură, adică:

$$x = \frac{8{,}25}{9{,}25} \times 100 = 89{,}18\%; \quad (3)$$

$$y = \frac{1}{9{,}25} \times 100 = 10{,}82\%.$$

2) Să se determine procentul derivaților monoclorurați ai propanulu ila 0° și 50°C în fază lichidă.

Vitezele relative de clorurare a atomilor de hidrogen secundari și terțiari în fază lichidă și în fază de vapori sînt indicate în figura 147.

Se observă că vitezele de substituție ale atomilor de hidrogen cu clor cresc în ordinea:

primar $<$ secundar $<$ terțiar.

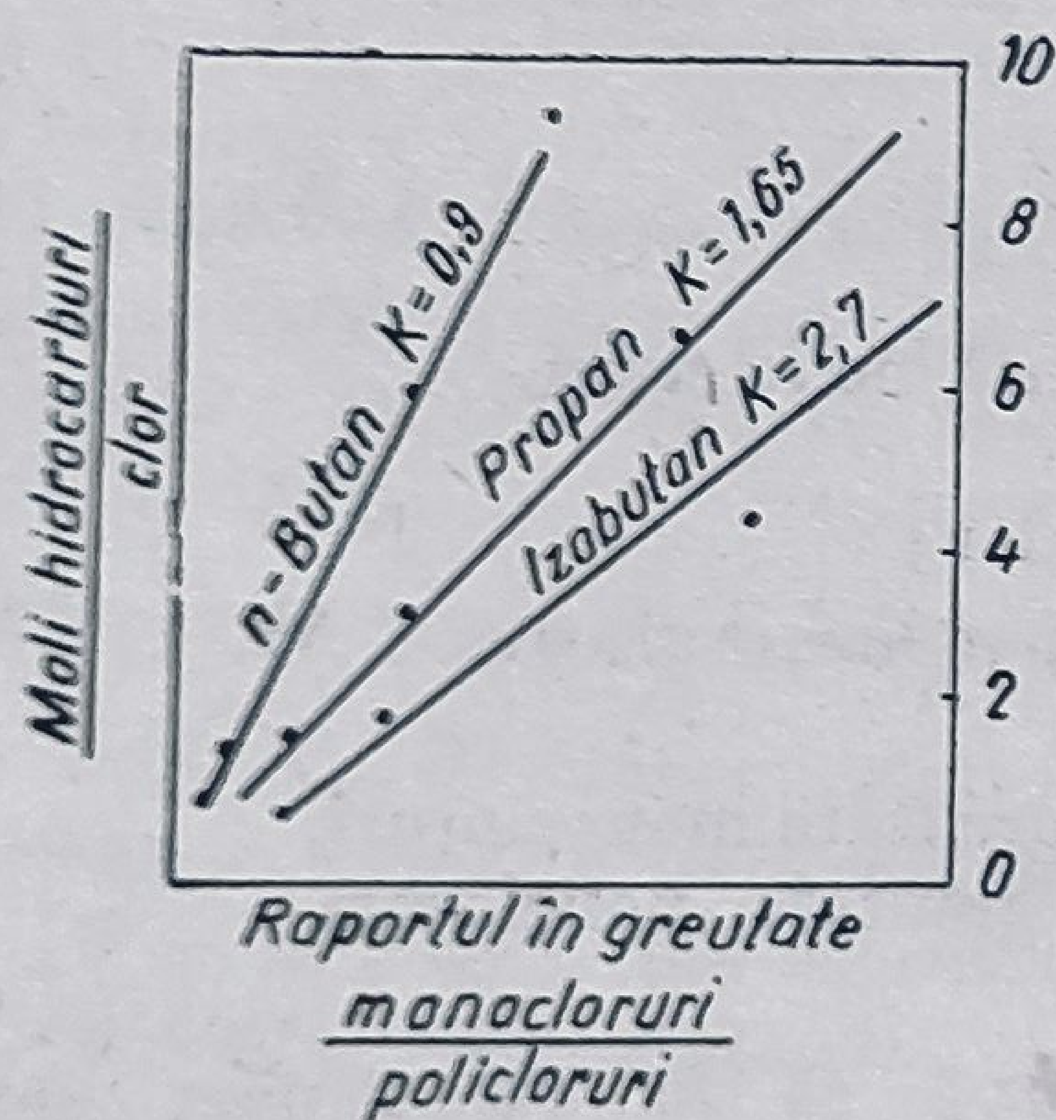


Fig. 146. Variația raportului: °/₀ monoclorură/°/₀ policlorură (x) în funcție de raportul °/₀ hidrocarbură/°/₀ clor (y).

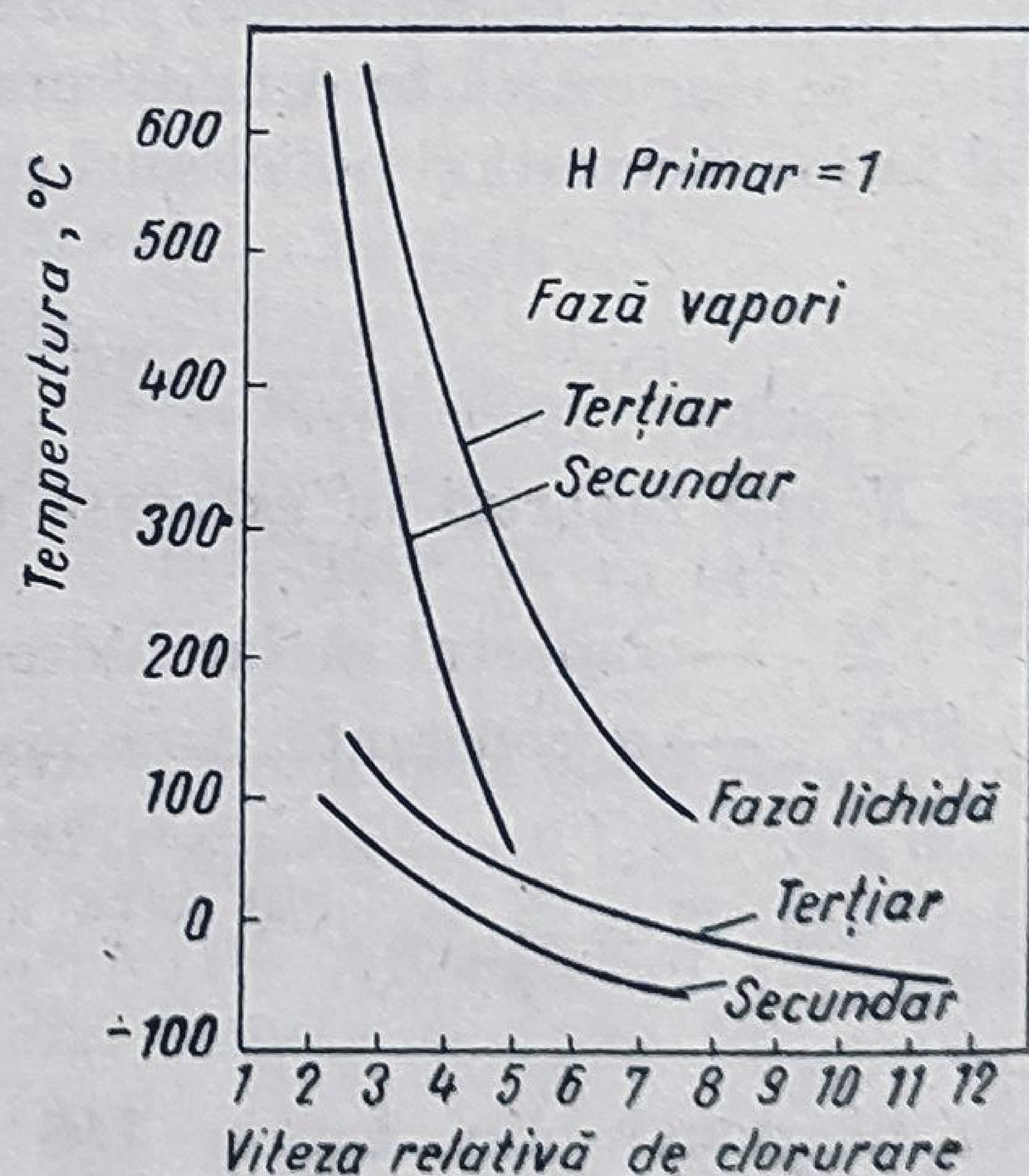


Fig. 147. Variația vitezelor relative de clorurare.

sau, aplicînd relația (1),

$$\frac{x}{y} = 1,65 \times \frac{5}{1} = 8,25.$$

Aceasta înseamnă că la 8,25 părți greutate monoclorură corespunde o parte policlorură, adică :

$$x = \frac{8,25}{9,25} \times 100 = 89,18\%; \qquad (3)$$

$$y = \frac{1}{9,25} \times 100 = 10,82\%.$$

2) Să se determine procentul derivaților monoclorurați ai propanulu ila 0° și 50°C în fază lichidă.

Vitezele relative de clorurare a atomilor de hidrogen secundari și terțiari în fază lichidă și în fază de vapori sînt indicate în figura 147.

Se observă că vitezele de substituție ale atomilor de hidrogen cu clor cresc în ordinea :

primar < secundar < terțiar.

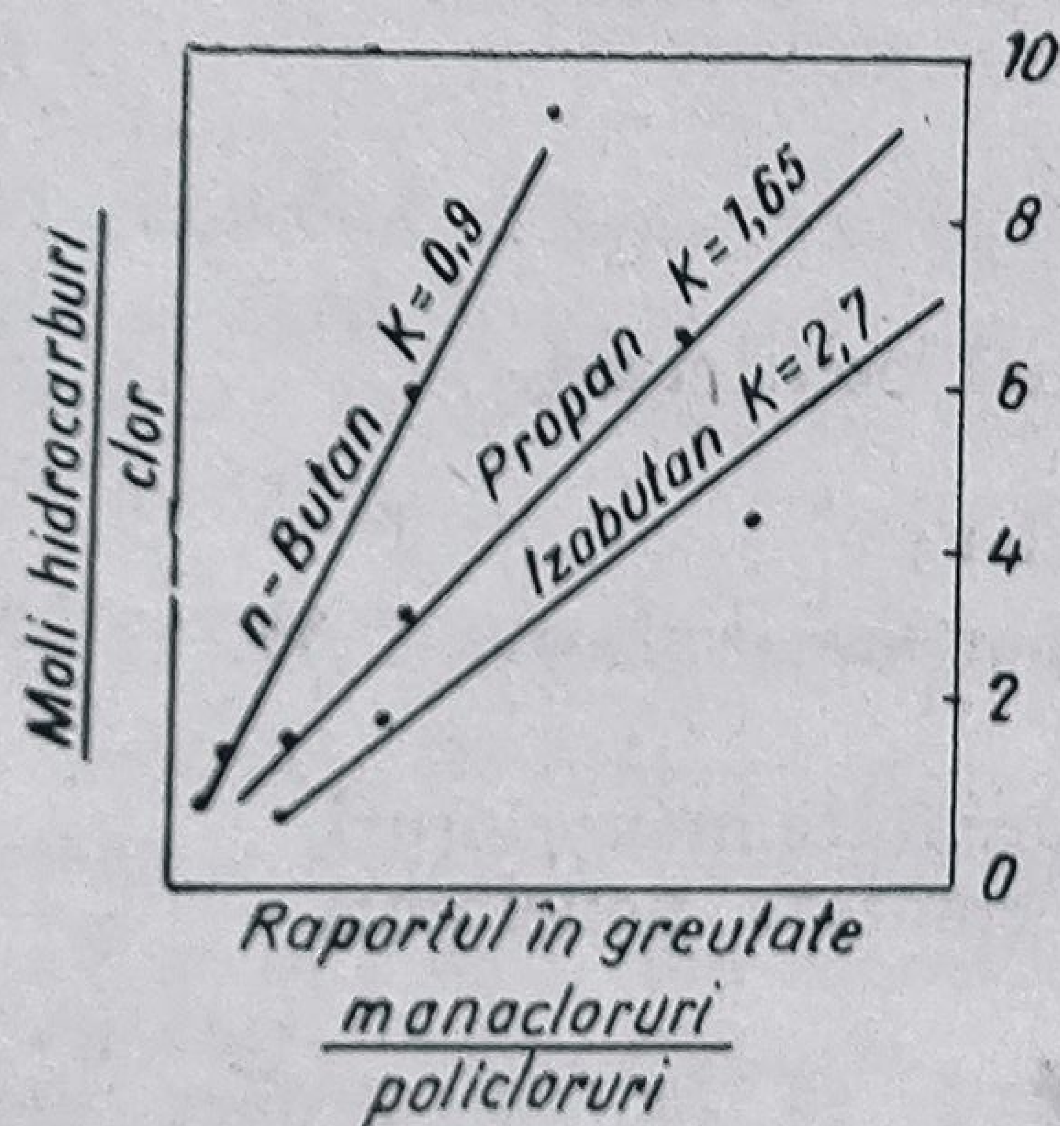


Fig. 146. Variația raportului: %₀ monoclorură/%₀ policlorură (x) în funcție de raportul %₀ hidrocarbură/%₀ clor (y).

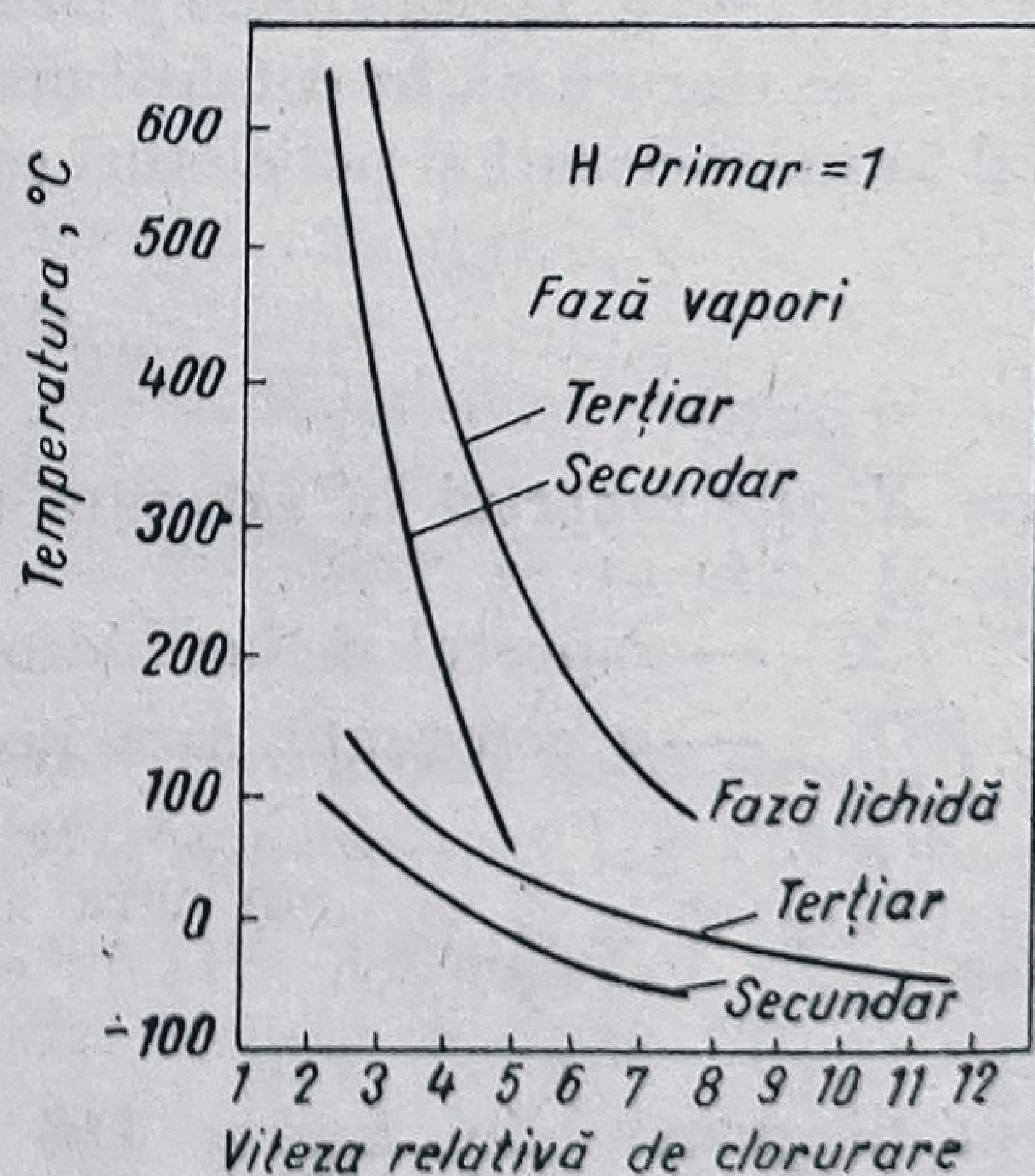
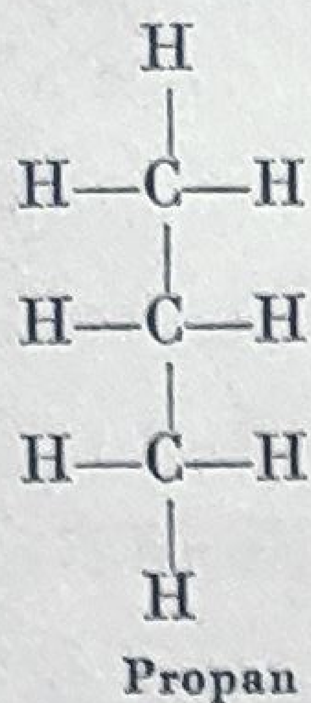


Fig. 147. Variația vitezelor relative de clorurare.

La 0°C raporturile vitezelor relative de clorurare sînt 1 : 4,4 : 7,0.



Propan

La propan, numărul atomilor de hidrogen primari = 6, numărul atomilor de hidrogen secundari = 2, numărul atomilor de hidrogen terțiari = 0. Produsele dintre vitezele relative de clorurare și numărul respectiv de atomi de hidrogen sînt :

pentru atomii de hidrogen secundari :	$1,00 \times 6 =$	6,00
pentru atomii de hidrogen primari :	$4,40 \times 2 =$	8,80
	Total	14,80

Valorile de 6,00 și 8,80 corespund probabilității statistice de reacție a atomilor de hidrogen primari și secundari, iar valoarea de 14,80 corespunde probabilității totale de substituție a tuturor atomilor de hidrogen din molecula propanului.

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen primari va fi egală cu :

$$\frac{6,00}{14,80} \times 100 = 40,54\% \text{ 1-clor-propan.}$$

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen secundari va fi egală cu :

$$\frac{8,80}{14,80} \times 100 = 59,46\% \text{ 2-clor-propan}$$

La 50°C raporturile vitezelor de clorurare sînt

1 : 2, 4 : 4,4.

Procedînd ca mai sus, se găsește :

$$1,00 \times 6 = 6,00$$
$$2,40 \times 6 = 4,80$$
$$\text{Total } 10,80$$

$$\frac{6,00}{10,80} \times 100 = 55,5\% \text{ 1-clor-propan,}$$

$$\frac{4,80}{10,80} \times 100 = 44,5\% \text{ 2-clor-propan.}$$

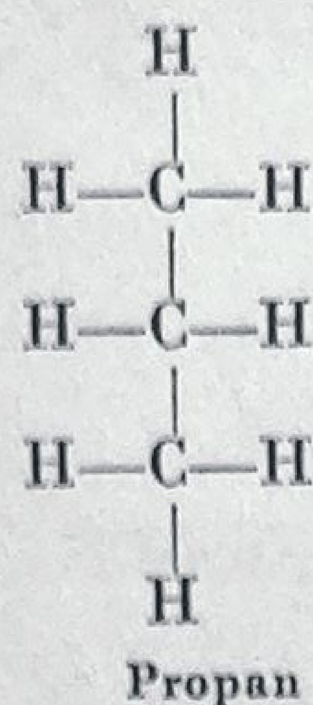
Raportînd la procentul total de monocloruri calculat în problema precedentă, rezultă următoarele randamente :

la 0°C

$$\frac{89,18}{100} \times 40,6 = 36,20\% \text{ 1-clor-propan,}$$

$$\frac{89,18}{100} \times 59,4 = \frac{52,98\%}{89,18\%} \begin{matrix}\text{2-clor-propan}\\ \text{monocloruri;}\end{matrix}$$

La 0°C raporturile vitezelor relative de clorurare sînt 1 : 4,4 : 7,0.



Propan

La propan, numărul atomilor de hidrogen primari = 6, numărul atomilor de hidrogen secundari = 2, numărul atomilor de hidrogen terțiari = 0. Produsele dintre vitezele relative de clorurare și numărul respectiv de atomi de hidrogen sînt :

pentru atomii de hidrogen secundari : $1,00 \times 6 = 6,00$

pentru atomii de hidrogen primari : $4,40 \times 2 = 8,80$

Total 14,80

Valorile de 6,00 și 8,80 corespund probabilității statistice de reacție a atomilor de hidrogen primari și secundari, iar valoarea de 14,80 corespunde probabilității totale de substituție a tuturor atomilor de hidrogen din molecula propanului.

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen primari va fi egală cu :

$$\frac{6,00}{14,80} \times 100 = 40,54\% \quad \text{1-clor-propan.}$$

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen secundari va fi egală cu :

$$\frac{8,80}{14,80} \times 100 = 59,46\% \quad \text{2-clor-propan}$$

La 50°C raporturile vitezelor de clorurare sînt

1 : 2, 4 : 4,4.

Procedînd ca mai sus, se găsește :

$$1,00 \times 6 = 6,00$$
$$2,40 \times 6 = 4,80$$

Total 10,80

$$\frac{6,00}{10,80} \times 100 = 55,5\% \quad \text{1-clor-propan,}$$

$$\frac{4,80}{10,80} \times 100 = 44,5\% \quad \text{2-clor-propan.}$$

Raportînd la procentul total de monocloruri calculat în problema precedentă, rezultă următoarele randamente :

la 0°C

$$\frac{89,18}{100} \times 40,6 = 36,20\% \quad \text{1-clor-propan,}$$

$$\frac{89,18}{100} \times 59,4 = \frac{52,98\%}{89,18\%} \quad \begin{matrix}\text{2-clor-propan}\\ \text{monocloruri;}\end{matrix}$$

la 50°C

$$\frac{89,18}{100} \times 55,5 = 49,50\% \quad \text{1-clor-propan,}$$

$$\frac{89,18}{100} \times 44,5 = \frac{39,68\%}{89,18\%} \quad \text{2-clor-propan monocloruri.}$$

3) Să se determine procentul izomerilor monoclorurați ai propanului în fază de vapori la 100 și 200°C.

Raporturile vitezelor relative de clorurare în fază de vapori la 100°C sînt :

$$1 : 4,4 : 6,9$$

Se va proceda în același mod ca în problema precedentă.

Cifrele care corespund probabilității de reacție pentru atomii de hidrogen primari sînt :

$$1,00 \times 6 = 6,00,$$

iar pentru atomii de hidrogen secundari :

$$4,4 \times 2 = 8,80.$$

Probabilitatea totală de substituție a atomilor de hidrogen din moleculă va fi :

$$6,00 + 8,80 = 14,80$$

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen primari va fi :

$$\frac{6,00}{14,80} \times 100 = 40,6\% \quad \text{1-clor-propan,}$$

iar la cei secundari :

$$\frac{8,80}{14,80} \times 100 = 59,4\% \quad \text{2-clor-propan.}$$

La 200°C raporturile vitezelor relative de clorurare sînt :

$$1 : 3,75 : 5,4.$$

Probabilitatea de reacție pentru atomii de hidrogen primari este :

$$1,00 \times 6 = 6,00,$$

la 50°C

$$\frac{89{,}18}{100} \times 55{,}5 = 49{,}50\% \text{ 1-clor-propan,}$$

$$\frac{89{,}18}{100} \times 44{,}5 = \frac{39{,}68\%}{89{,}18\%} \text{ 2-clor-propan monocloruri.}$$

3) Să se determine procentul izomerilor monoclorurați ai propanului în fază de vapori la 100 și 200°C.

Raporturile vitezelor relative de clorurare în fază de vapori la 100°C sînt :

$$1 : 4{,}4 : 6{,}9$$

Se va proceda în același mod ca în problema precedentă.

Cifrele care corespund probabilității de reacție pentru atomii de hidrogen primari sînt :

$$1{,}00 \times 6 = 6{,}00,$$

iar pentru atomii de hidrogen secundari :

$$4{,}4 \times 2 = 8{,}80.$$

Probabilitatea totală de substituție a atomilor de hidrogen din moleculă va fi :

$$6{,}00 + 8{,}80 = 14{,}80$$

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen primari va fi :

$$\frac{6{,}00}{14{,}80} \times 100 = 40{,}6\% \text{ 1-clor-propan,}$$

iar la cei secundari :

$$\frac{8{,}80}{14{,}80} \times 100 = 59{,}4\% \text{ 2-clor-propan.}$$

La 200°C raporturile vitezelor relative de clorurare sînt :

$$1 : 3{,}75 : 5{,}4.$$

Probabilitatea de reacție pentru atomii de hidrogen primari este :

$$1{,}00 \times 6 = 6{,}00,$$

iar pentru atomii de hidrogen secundari :

$$3{,}75 \times 2 = 7{,}50.$$

Probabilitatea totală de substituţie a atomilor de hidrogen din molecula propanului la 200°C va fi :

$$6{,}00 + 7{,}50 = 13{,}50.$$

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen primari va fi :

$$\frac{6{,}00}{13{,}50} \times 100 = 44{,}4\% \text{ 1-clor-propan,}$$

iar la atomii de hidrogen secundari :

$$\frac{7{,}50}{13{,}50} \times 100 = 55{,}6\%.$$

Raportînd la procentul total de monoclorură calculat în problema de la punctul 1), se găsesc următoarele randamente :

la 100°C

$$\frac{89{,}18}{100} \times 40{,}6 = 36{,}21\% \text{ 1-clor-propan,}$$

$$\frac{89{,}18}{100} \times 59{,}4 = 52{,}97\% \text{ 2-clor-propan;}$$

la 200°C

cantitatea de 1-clor-propan format la 200°C va fi :

$$\frac{89{,}18}{100} \times 44{,}4 = 39{,}23\%,$$

iar de 2-clor-propan va fi :

$$\frac{89{,}18}{100} \times 55{,}6 = 49{,}95\%.$$

iar pentru atomii de hidrogen secundari:

$$3{,}75 \times 2 = 7{,}50.$$

Probabilitatea totală de substituție a atomilor de hidrogen din molecula propanului la 200°C va fi:

$$6{,}00 + 7{,}50 = 13{,}50.$$

Cantitatea de propan clorurat la atomii de hidrogen primari va fi:

$$\frac{6{,}00}{13{,}50} \times 100 = 44{,}4\% \text{ 1-clor-propan,}$$

iar la atomii de hidrogen secundari:

$$\frac{7{,}50}{13{,}50} \times 100 = 55{,}6\%.$$

Raportînd la procentul total de monoclorură calculat în problema de la punctul 1), se găsesc următoarele randamente:

la 100°C

$$\frac{89{,}18}{100} \times 40{,}6 = 36{,}21\% \text{ 1-clor-propan,}$$

$$\frac{89{,}18}{100} \times 59{,}4 = 52{,}97\% \text{ 2-clor-propan;}$$

la 200°C

cantitatea de 1-clor-propan format la 200°C va fi:

$$\frac{89{,}18}{100} \times 44{,}4 = 39{,}23\%,$$

iar de 2-clor-propan va fi:

$$\frac{89{,}18}{100} \times 55{,}6 = 49{,}95\%.$$

4) Să se determine procentul derivaților monoclorurați ai propanului, dacă se lucrează în fază de vapori la o temperatură de 300°C și o presiune de 28 kgf/cm². Efectul presiunii asupra vitezelor relative de clorurare a propanului la 300°C este indicat în figural 148.

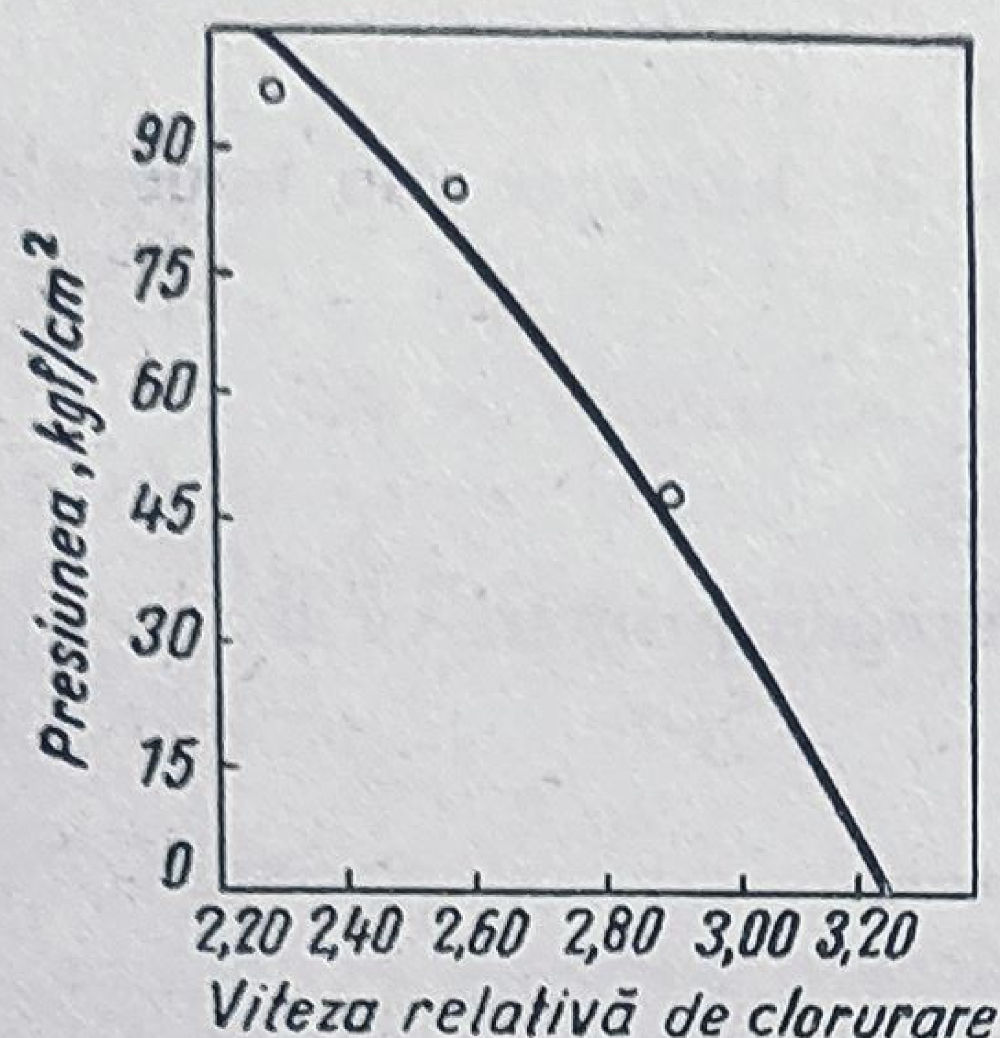
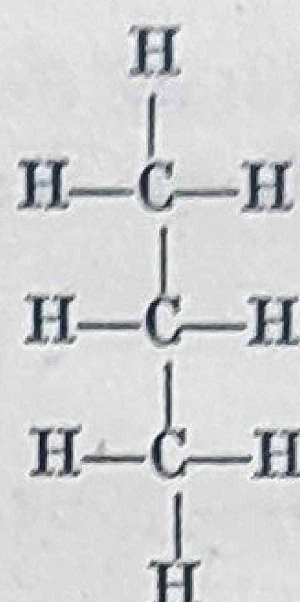


Fig. 148. Variația vitezei relative de clorurare a propanului la 300°C cu presiunea.



Probabilitatea de reacție pentru atomii de hidrogen primari este :

$$1{,}00 \times 6 = 6{,}00,$$

iar pentru cei secundari :

$$3{,}03 \times 2 = 6{,}06.$$

Probabilitatea totală de substituție a atomilor de hidrogen primari și secundari este :

$$6{,}00 + 6{,}06 = 12{,}06.$$

Probabilitatea de formare a 1-clor-propanului este :

$$\frac{6{,}00}{12{,}06} \times 100 = 49{,}74\%,$$

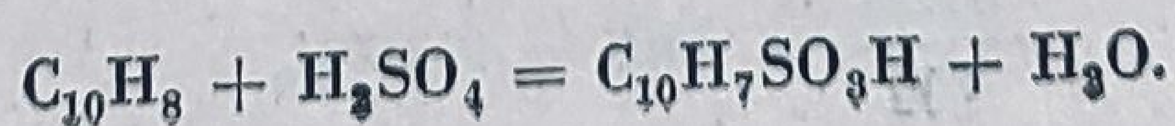
iar a 2-clor-propanului :

$$\frac{6{,}06}{12{,}06} \times 100 = 50{,}26\%.$$

d. Calculul cantității de acid sulfuric (100%) necesară sulfonării naftalinei

Să se calculeze cantitatea de acid sulfuric 100% ce se utilizează la sulfonarea naftalinei la 160°C.

Naftalina se sulfonează după reacția :



$$C_{10}H_8 + H_2SO_4 = C_{10}H_7SO_3H + H_2O.$$

Limita concentrației minime în SO_3 a acidului sulfuric pentru sulfonare este de 52% SO_3. Această concentrație este raportul procentual dintre conținutul în SO_3 a acidului final și cantitatea de acid la diluția finală :

$$\frac{\text{conținut } SO_3 \text{, final}}{\text{cantitatea acid final}} \times 100 = 52\ \%.$$

Acidul sulfuric 100% conține $\frac{80 \times 100}{98} = 81{,}7\%$ SO_3, în care :

80 = greutatea moleculară a SO_3,
98 = greutatea moleculară a H_2SO_4.

Notînd cu c cantitatea de SO_3 consumată, cantitatea de SO_3 finală = = $(81{,}7 - c)$ pentru 100 părți acid inițial.

Cantitatea de acid final (SO_3 + apă) este egală cu cantitatea de acid inițială (100) + apa provenită din reacție. Întrucît la fiecare mol de SO_3 consumat, potrivit ecuației chimice, se produce un mol de apă, se obține :

$$\text{acid final} = 100 + c\left(\frac{18}{80} - 1\right).$$

Concentrația limită în SO_3 final va fi egală cu :

$$\frac{(81{,}7 - c)\ 100}{100 + c\left(\frac{18}{80} - 1\right)} = 52\%;$$

rezolvînd se găsește $c = 49{,}7$,

$$\%SO_3 \text{ consumat} = \frac{49{,}7}{81{,}7} \times 100 = 60{,}8\%.$$

Pentru sulfonarea naftalinei sînt necesari stoechiometric 81,7 g SO_3 (circa 1 mol SO_3 la 1 mol naftalină). Deoarece în reacție se consumă numai 60,8% din SO_3, vor fi necesari pentru sulfonare :

$$\frac{81{,}7}{60{,}8} \times 100 = 134{,}37 \text{ g } SO_3,$$

ceea ce înseamnă :

$$134{,}37 \times \frac{98}{80} = 164{,}60 \text{ g acid sulfuric } 100\%.$$

e. Nitrarea

1) Să se determine cantitatea de amestec nitrant cu 35% HNO_3, necesară pentru nitrarea a 100 kg toluen.

Nitrarea toluenului are loc după ecuaţia :



$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 = C_6H_4CH_3{\cdot}NO_2 + H_2O.$$

Greutatea moleculară a toluenului = 92.
Greutatea moleculară a acidului azotic = 63.
Cantitatea de acid azotic 100% necesară este

$$\frac{63}{92} \times 100 = 68{,}5 \text{ kg.}$$

Considerînd un exces de 10% acid azotic = 6,85 kg, cantitatea de acid azotic 35% va fi :

$$\frac{(68{,}5 + 6{,}85)}{35} \times 100 = 216 \text{ kg.}$$

2) Să se calculeze valoarea deshidratantă a acidului sulfuric pentru nitrarea toluenului cu un amestec nitrant de următoarea compoziţie :

H_2SO_4 .... 60%
HNO_3 .... 35%
H_2O 5%

Valoarea deshidratantă a acidului sulfuric (V.D.S.) :

$$\text{V.D.S.} = \frac{\%H_2SO_4}{\%H_2O_{inițial} + \%H_2O_{reacție}}.$$

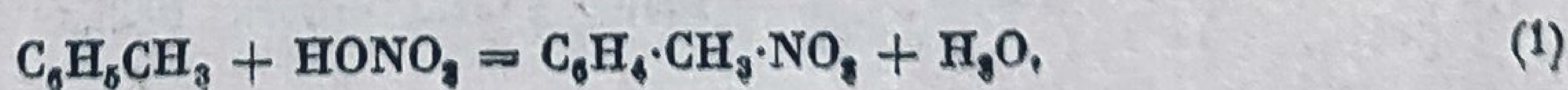
Apa rezultată în reacţie ($H_2O_{reacție}$) este :

$$H_2O_{reacție} = 35\frac{18}{63} = 10\%,$$

deoarece din 63 g acid azotic se obţin 18 g apă,

$$\text{V.D.S.} = \frac{60}{5 + 10} = 4.$$

3) Să se calculeze căldura reacţiei de nitrare a toluenului, care are loc după ecuaţia :



$$C_6H_5CH_3 + HONO_2 = C_6H_4{\cdot}CH_3{\cdot}NO_2 + H_2O, \qquad (1)$$

e. Nitrarea

1) Să se determine cantitatea de amestec nitrant cu 35% HNO_3, necesară pentru nitrarea a 100 kg toluen.

Nitrarea toluenului are loc după ecuaţia :



$$C_6H_5CH_3 + HNO_3 = C_6H_4CH_3 \cdot NO_2 + H_2O.$$

Greutatea moleculară a toluenului = 92.
Greutatea moleculară a acidului azotic = 63.
Cantitatea de acid azotic 100% necesară este

$$\frac{63}{92} \times 100 = 68,5 \text{ kg.}$$

Considerînd un exces de 10% acid azotic = 6,85 kg, cantitatea de acid azotic 35% va fi :

$$\frac{(68,5 + 6,85)}{35} \times 100 = 216 \text{ kg.}$$

2) Să se calculeze valoarea deshidratantă a acidului sulfuric pentru nitrarea toluenului cu un amestec nitrant de următoarea compoziţie :

H_2SO_4 .... 60%
HNO_3 .... 35%
H_2O 5%

Valoarea deshidratantă a acidului sulfuric (V.D.S.) :

$$V.D.S. = \frac{\%H_2SO_4}{\%H_2O_{inițial} + \%H_2O_{reacție}}.$$

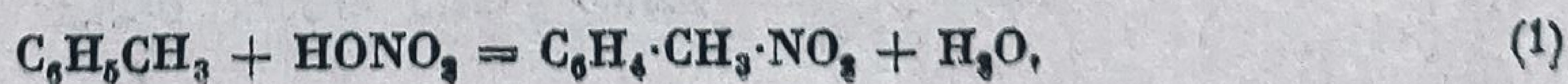
Apa rezultată în reacţie ($H_2O_{reacție}$) este :

$$H_2O_{reacție} = 35\frac{18}{63} = 10\%,$$

deoarece din 63 g acid azotic se obţin 18 g apă,

$$V.D.S. = \frac{60}{5 + 10} = 4.$$

3) Să se calculeze căldura reacţiei de nitrare a toluenului, care are loc după ecuaţia :



$$C_6H_5CH_3 + HONO_2 = C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2 + H_2O, \qquad (1)$$

ținînd seama și de căldura de diluare a amestecului nitrant, de la compoziția inițială de 60% H_2SO_4, 35% HNO_3 și 5% H_2O, la compoziția acidului epuizat.

În ceea ce privește căldura reacției chimice (1), aceasta, în lipsă de date privind căldura de formare a nitrotoluenului, se calculează din căldurile de ardere ale produșilor și ale reactanților.

Căldura de diluare a amestecului nitrant neconsumat se calculează din diferența căldurilor de diluare la diluție infinită, a amestecului acid inițial și a celui epuizat, diminuată cu căldura de diluare a acidului azotic consumat în reacție, și care nu mai intervine în procesul de diluare.

Vom nota cu:

ΔH_1^m — căldura reacției de nitrare (1), în kcal/mol;
ΔH_1 — căldura reacției de nitrare (1), în kcal/100 kg toluen;
ΔH_2 — căldura de diluare infinită a amestecului nitrant inițial folosit la nitrarea a 100 kg toluen;
ΔH_3 — căldura de diluare infinită a amestecului acid epuizat, rezultat la nitrarea a 100 kg toluen;
ΔH_4 — căldura de diluare infinită a acidului azotic intrat în reacție cu 100 kg toluen;
ΔH_5 — căldura molară de ardere a toluenului = — 934,5 kcal/mol;
ΔH_6 — căldura de ardere a $HNO_3 = 0$;
ΔH_7 — căldura molară de ardere a nitro-toluenului;
ΔH_8 — căldura de ardere a apei = 0.

Căldura procesului de nitrare pentru 100 kg toluen, ΔH, se va calcula deci după ecuația:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4. \tag{2}$$

Pentru aflarea efectului termic al ecuației (1), se poate scrie:

$$\Delta H_1^m = \Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_7 - \Delta H_8.$$

Căldura de ardere a nitro-toluenului este

pentru *o* — nitro-toluen: — 899,2 kcal/mol;
pentru *m* — nitro-toluen: — 894,9 kcal/mol;
pentru *p* — nitro-toluen: — 890,3 kcal/mol.

După datele din literatură, prin nitrarea toluenului se obține un amestec format din:

60% *o* — nitro-toluen,
4% *m* — nitro-toluen,
36% *p* — nitro-toluen.

ţinînd seama şi de căldura de diluare a amestecului nitrant, de la compoziţia iniţială de 60% H_2SO_4, 35% HNO_3 şi 5% H_2O, la compoziţia acidului epuizat.

În ceea ce priveşte căldura reacţiei chimice (1), aceasta, în lipsă de date privind căldura de formare a nitrotoluenului, se calculează din căldurile de ardere ale produşilor şi ale reactanţilor.

Căldura de diluare a amestecului nitrant neconsumat se calculează din diferenţa căldurilor de diluare la diluţie infinită, a amestecului acid iniţial şi a celui epuizat, diminuată cu căldura de diluare a acidului azotic consumat în reacţie, şi care nu mai intervine în procesul de diluare.

Vom nota cu :

ΔH_1^m — căldura reacţiei de nitrare (1), în kcal/mol;
ΔH_1 — căldura reacţiei de nitrare (1), în kcal/100 kg toluen;
ΔH_2 — căldura de diluare infinită a amestecului nitrant iniţial folosit la nitrarea a 100 kg toluen;
ΔH_3 — căldura de diluare infinită a amestecului acid epuizat, rezultat la nitrarea a 100 kg toluen;
ΔH_4 — căldura de diluare infinită a acidului azotic intrat în reacţie cu 100 kg toluen;
ΔH_5 — căldura molară de ardere a toluenului = — 934,5 kcal/mol;
ΔH_6 — căldura de ardere a $HNO_3 = 0$;
ΔH_7 — căldura molară de ardere a nitro-toluenului;
ΔH_8 — căldura de ardere a apei = 0.

Căldura procesului de nitrare pentru 100 kg toluen, ΔH, se va calcula deci după ecuaţia :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4. \qquad (2)$$

Pentru aflarea efectului termic al ecuaţiei (1), se poate scrie :

$$\Delta H_1^m = \Delta H_5 + \Delta H_6 - \Delta H_7 - \Delta H_8.$$

Căldura de ardere a nitro-toluenului este

pentru *o* — nitro-toluen : — 899,2 kcal/mol;
pentru *m* — nitro-toluen : — 894,9 kcal/mol;
pentru *p* — nitro-toluen : — 890,3 kcal/mol.

După datele din literatură, prin nitrarea toluenului se obţine un amestec format din :

60% *o* — nitro-toluen,
4% *m* — nitro-toluen,
36% *p* — nitro-toluen.

Căldura de ardere a produsului rezultat la nitrare va fi deci :

$$-0,6 \times 899,2 - 0,04 \times 894,9 - 0,36 \times 890,3 = -895,3 \text{ kcal/mol.}$$

Cu această valoare se obține :

$$\Delta H_1 = -934,5 - (-895,3) = -39,2 \text{ kcal/ mol.}$$

Pentru cantitatea de 100 kg toluen ($M = 92$), căldura de reacție va fi -42 000 kcal.

Căldura dezvoltată la diluarea amestecurilor nitrante se citește pe diagrama din figura 107, care reprezintă variația căldurii de diluție în kcal/kg amestec acid pentru diverse raporturi în greutate de acid sulfuric/acid azotic și cu diverse procente de apă.

Conținutul în acid sulfuric raportat numai la cantitățile de acid sulfuric și acid azotic din amestecul nitrant inițial este :

$$\frac{60}{60 + 35} \times 100 = 63,2\% \; H_2SO_4.$$

Căldura degajată la diluția amestecului acid inițial se va calcula utilizînd diagrama din figura 107, din care se poate vedea că la diluția (infinită) a unui amestec acid cu compoziția de mai sus (în care concentrația H_2SO_4 raportată numai la amestecul $HNO_3 + H_2SO_4$ este de 63,2%, iar conținutul în apă raportat la întregul amestec este de 5%), se degajă—119 kcal/kg. Această valoare este ordonată punctului de intersecție al abscisei de 5% cu curba de concentrație 63,2% H_2SO_4 găsită prin interpolare. Pentru cele 216 kg amestec nitrant necesare nitrării a 100 kg toluen (calculate în problema de la punctul 1), căldura totală dezvoltată va fi :

$$\Delta H_2 = -119 \times 216 = -25\,700 \text{ kcal/100 kg toluen.}$$

Căldura de diluție a amestecului acid epuizat se calculează în același mod. În acest scop este necesar a se afla cantitatea și compoziția acidului epuizat.

Pentru fiecare mol de toluen nitrat se consumă 1 mol (63 g) acid azotic și se formează 1 mol de apă (18 g). În consecință, pentru 100 kg toluen nitrat se consumă 68,5 kg acid azotic și se formează 19,6 kg. apă.

Tabela 55

Cantitatea și compoziția amestecului de acid epuizat

	Acid inițial 216 kg	Prin reacție	Acid epuizat
H_2SO_4	60% = 129,6 kg	—	129,6 kg : 77,5%
HNO_3	35% = 75,6 „	—68,5 kg	7,1 kg : 4,3%
H_2O	5% = 10,8 „	+19,6 kg	30,4 kg : 18,2%
	216,0 kg		167,1 kg

Căldura dezvoltată la diluția amestecului acid epuizat se va obține utilizînd aceeași diagramă ca mai sus, din care se poate vedea că la diluarea (infinită) amestecului acid cu compoziția de mai sus, în care concentrația HNO_3 raportată numai la amestecul $HNO_3 + H_2SO_4$ este de 5,3% HNO_3 (4,3 × 100/77,5 + + 4,3), se dezvoltă—87 kcal/kg. Această valoare este ordonata punctului de intersecție al abscisei de 18,2% cu curba de concentrație 5,3% HNO_3 găsită prin interpolare.

Cantitatea de acid epuizat fiind, potrivit tabelei 55 fiind 167,1 kg, căldura totală dezvoltată va fi :

$$\Delta H_3 = -167{,}1 \times 87 = -14\,520 \text{ kcal/100 kg toluen nitrat.}$$

Căldura de diluție a acidului azotic consumat în reacție se citește pe aceeași diagramă ca mai sus, pe curba HNO_3 100% și conținut mediu în apă $= \frac{\text{conc. inițială \%} + \text{conc. finală\%}}{2} = \frac{5 + 18{,}2}{2} = 11{,}6\%$.
Pe ordonată se citește o valoare de—80 kcal/kg HNO_3 la diluție medie. Cantitatea de acid azotic reacționat, calculată la diluția medie, este $\frac{68{,}5}{88{,}4} \times 100 = 77{,}5$ kg.

Căldura care se degajează la diluția acestei cantități va fi deci :

$$\Delta H_4 = -77{,}5 \times 80 = 6\,200 \text{ kcal/100 kg toluen nitrat.}$$

Căldura totală dezvoltată în cursul nitrării va fi, aplicînd relația (2) :

$$\Delta H = -42\,000 - 25\,700 - (-14\,520) - (-6\,200) = -46\,980 \text{ kcal}$$ pentru nitrarea a 100 kg toluen.

Căldura dezvoltată la diluția amestecului acid epuizat se va obține utilizînd aceeași diagramă ca mai sus, din care se poate vedea că la diluarea (infinită) amestecului acid cu compoziția de mai sus, în care concentrația HNO_3 raportată numai la amestecul $HNO_3 + H_2SO_4$ este de 5,3% HNO_3 (4,3 × 100/77,5 + + 4,3), se dezvoltă—87 kcal/kg. Această valoare este ordonata punctului de intersecție al abscisei de 18,2% cu curba de concentrație 5,3% HNO_3 găsită prin interpolare.

Cantitatea de acid epuizat fiind, potrivit tabelei 55 fiind 167,1 kg, căldura totală dezvoltată va fi :

$\Delta H_3 = -167{,}1 \times 87 = -14\,520$ kcal/100 kg toluen nitrat.

Căldura de diluție a acidului azotic consumat în reacție se citește pe aceeași diagramă ca mai sus, pe curba HNO_3 100% și conținut mediu în apă $= \frac{\text{conc. inițială \%} + \text{conc. finală\%}}{2} = \frac{5 + 18{,}2}{2} = 11{,}6\%$.
Pe ordonată se citește o valoare de—80 kcal/kg HNO_3 la diluție medie. Cantitatea de acid azotic reacționat, calculată la diluția medie, este $\frac{68{,}5}{88{,}4} \times 100 = 77{,}5$ kg.
Căldura care se degajează la diluția acestei cantități va fi deci :

$\Delta H_4 = -77{,}5 \times 80 = 6\,200$ kcal/100 kg toluen nitrat.

Căldura totală dezvoltată în cursul nitrării va fi, aplicînd relația (2) :

$\Delta H = -42\,000 - 25\,700 - (-14\,520) - (-6\,200) = -46\,980$ kcal pentru nitrarea a 100 kg toluen.

LISTA

PRESCURTĂRILOR UZUALE ALE DENUMIRILOR PRINCIPALELOR PUBLICAȚII PERIODICE DE CHIMIE

1)	Acta Physicochim SSSR	— Acta Pysicochimica
2)	Anal. Chem.	— Analytical chemistry
3)	Ann.	— Annalen der Chemie J. Liebig
4)	Ber (din 1947 Chem. Ber.)	— Berichte der deutschen chemicker-Gesellschaft din 1947: Chemische Berichte
5)	Biull. po obmenu opîtom vîsotnoi prom-sti (SSSR)	— Biulleteni po obmenu opîtom vîsotnoi promîșlennosti
6)	Brennstoff.Chem	— Brennstoff-Chemie
7)	Brit Intell. (B.I.O.S.)	— British Intelligence Objectives subcommittee Final Report
8)	Bul. Acad. R.P.R.	— Buletinul Academiei R.P.R.
9)	Bull. soc. chim. France	— Bulletin de la Société chimique de France
10)	Can. J. of Research	— Canadian Journal of Research
11)	Chem. Age	— Chemical Age
12)	Chem. Eng.	— Chemical Engineering with Chemical and Metallurgical Engineering
13)	Chem. Engng. Progr.	— Chemical Engineering Progress
14)	Chem. Eng. Sci.	— Chemical Engineering Science
15)	Chem. Ind.	— Chemistry Industry
16)	Chem. News	— Chemical News and Journal of Industrial Science
17)	Chem. Rev.	— Chemical Reviews
18)	Chem Techn.	— Chemische Technik
19)	Chem. Ztg.	— Chemiker Zeitung
20)	Chimica (din 1946)	— Chimica (unele volume apar cu titlul: „Chimica nell'Industrie e altre sue applicazioni")
21)	Chim. Ind.	— Chimie et Industrie
22)	La Chimica e l'Industria	— „La Chimica e l'Industria" giornale di chimica industriale ed. applicata E l'Industria chimica
23)	Cios	— Combined Intelligence Objectives Subcommitetee
24)	C.R. (Compt. rend. acad. Sc)	— Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences Paris
25)	Discuss, Faraday. Soc.	— Discussions of the Faraday Society
26)	Doklady Akad. N. (SSSR)	— Dokladî Academii Nauk SSSR
27)	Endeavour	— Endeavour
28)	Erdöl u. Kohle	— Erdöl und Kohle
29)	Gas Age	— Gas Age
30)	Himia i tehnol. topliv i mas. (SSSR)	— Himiia i tehnologhia topliv i masel
31)	Him. Nauk prom-st, SSSR	— Himiceskaia nauka i promîșlennosti

32) Ind. eng. chem. — Industrial and Engineering Chemistry
33) Ind. Chemist — Industrial Chemist
34) Ind. chimique — L'industrie chimique et le phosphate
35) Istvest. Akad. Nauk SSSR — Izvestia Academii Nauk, otdelenie himiceskih nauk
36) J. Am. Oil Chemistr'Soc. — Journal of the American Oil Chemists' Society
37) J. fiz. him (SSSR) — Jurnal fiziceskoi himii
38) J. Inst. Petroleum Technol. — Journal of the Institute of Petroleum Technologist (din 1939)
39) J. obscei Him. (SSSR) — Jurnal obşcei himii SSSR
40) J. Org. Chem. — Journal of Organic Chemistry
41) J. Phys. Chem. — Journal of Physical Chemistry
42) J. Polymer Sci. — Journal of Polymer Science
43) J. prikladnoi himii (SSSR) — Jurnal prikladnoi himii
44) J. Soc. Chem. Ind. — Journal of the Society of Chemical Industry
45) J. vsos. him. ob. im. D.J. Mendeleeva, SSSR — Jurnal Vsesoiuznovo himicescovo obşcestva imeni D. I. Mendeleeva
46) Magyar Kém. Folyóirat — Magyar kémiai Folyóirat
47) Nation. Petroleum News — National Petroleum News
48) Oil Gas J. — Oil and Gas Journal
49) Petroleum Engr. — Petroleum Engineer
50) Petroleum Proc. — Petroleum Processing
51) Proc. Roy. soc. — Proceedings of the Royal Society London
52) Przem. chem. — Przemysl Chemiyczny Warszawa
53) Quart. Revs. — Quarterly Reviews of the Chemical Society London
54) Rec. trav. chim. Pays-Bas — Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
55) Rev. Inst. Fr. du Pétrole — Revue de L'Institut Français du Pétrole
56) Rev. Teh. A.S.I.T. — Revista tehnică A.S.I.T.
57) Roczniki Chem. — Roczniki Chemji
58) Studii cercet. chimie, Acad. R.P.R. — Studii şi cercetări de chimie, Academia Republici Populare Romîne
59) Trans. Am. Inst. Chem. Eng. — Transactions of the American Institute of Chemical Engineers
60) Trans. Faraday Soc. — Transactions of the Faraday Society
61) Uspehi Him. SSSR — Uspehi himii
62) Vestnik Akad. N. (SSSR) otd. Him. SSSR — Vestnik Akademii Nauk SSSR, otdelenie himiceskih Nauk
63) Vestnik Moskov, Univ. SSSR Himiia — Vestnik Moskovskovo Universiteta, seria Himiia
64) Z. Electro. chem. — Zeitschrift für Elektrochemie

NOTAȚIA REFERINȚELOR BIBLIOGRAFICE

Diferite moduri de prezentare ale indicațiilor bibliografice se găsesc în:

— Îndreptar pentru colaboratorii publicațiilor Acad. R.P.R., imprimat Uz intern, Editura Academiei, 1956.

— Îndreptar pentru colaboratorii publicațiilor de chimie ale Academiei R.P.R., litografiat, 1963, Uz intern.

— Îndrumător pentru autori și colaboratori, imprimat, Editura tehnică, 1955

— STAS 6158-60, Oficiul de Stat pentru Standarde.

În lucrarea de față s-au aplicat normele stabilite de Editura didactică și pedagogică.

BIBLIOGRAFIE GENERALĂ

1. Asinger F., *Chimia şi tehnologia hidrocarburilor parafinice*, Akademie Verlag, Berlin, 1956, Chimia şi tehnologia monoolefinelor, ibidem, 1957.
2. Bratu Em., *Operaţii şi utilaje în industria chimică*, vol. I, Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
3. Brooks, B. şi colab., *Chimia hidrocarburilor din petrol*, vol, I II, III, Reinhold, New-York, 1954, 1955, 1956.
4. Bruda, N., Balutescu, T., Tomescu, G., *Protecţia muncii în industria petrolieră şi chimică*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1961.
5. Dintes, A., Potolovski, L., şi colab., *Bazele tehnologiei şi sintezei petrochimice*, Goshimizdat, Moscova, 1959.
6. Dolgov, N., *Cataliza în chimia organică* (traducere din limba rusă), Editura tehnică, Bucureşti, 1962.
7. Farkas, A., *Chimia fizică a hidrocarburilor*, vol. I, II, Academic Press, New-York, 1950—1951.
8. Goldstein, F., *Industria petrochimică*, E. Spon, Londra, 1958.
9. Groggins, P. şi colab., *Procese unitare de sinteză organică*, ed. V, McGraw-Hill, New-York, 1958.
10. Hougen, O., Watson, K., Ragatz, R., *Principiile proceselor chimice*, vol, I, II, III, ed. a 2-a, J. Niley, New-York, 1959.
11. Iukelson, J., *Tehnologia sintezei organice de bază*, (traducere din limba rusă), Editura tehnică, Bucureşti, 1960.
12. Jungers, C. şi colab., *Cinetica chimică aplicată*, Edit. soc. des editeurs techniques, Paris, 1958.
13. Karapetianţ, M., *Termodinamica chimică* (traducere din limba rusă), Editura, tehnică, Bucureşti, 1953.
14. Kasatkin, A. G., *Procese şi aparate principale în tehnologia chimică*, Editura tehnică Bucureşti, 1963.
15. Kobe, K., Mc. Ketta, G., *Progrese în chimia petrolului şi rafinaj*, vol, I, II, Interscience, New-York, 1959.
16. Kondratiev, N., *Cinetica reacţiilor chimice în fază gazoasă*, Editura Acad. de ştiinţe a U.R.S.S., Moscova, 1958.
17. Lancin, N., *Operaţii unitare în industria chimică*, Dunod, Paris, 1961,
18. Naghiev, M., *Calcule termodinamice ale proceselor de prelucrare a ţiţeiului şi date cu privire la proprietăţile combinaţiilor chimice*, Gostoptehizdat, Baku-Leningrad, 1950.

19. P l a n o v s k i, N., N i k o l a e v, I., *Procesele şi aparatele folosite în tehnologia chimică şi petrochimică*, Gostoptehizdat, Moscova, 1960.

20. S k o b l o, A., T r e g u b o v a, I. A., E g o r o v, T., *Procese şi aparate pentru industria de prelucrare a ţiţeiului şi industria petrochimică*, Gostoptehizdat, Moscova, 1962.

21. S m i t h, J., *Cinetica chimică în ingineria chimică*, McGraw-Hill, Londra, 1956.

22. W e i s s b e r g e r, A., *Tehnica chimiei organice. Metode fizice în chimia organică* vol. I...X, Interscience, New-York, 1951, 1961.

23. W i n n a c k e r, K., W e i n g a e r t n e r, E., *Tehnologia chimică organică*, vol., II, III, IV (traducere din limba germană)., Editura tehnică, Bucureşti, 1959,

19. P l a n o v s k i, N., N i k o l a e v, I., *Procesele şi aparatele folosite în tehnologia chimică şi petrochimică*, Gostoptehizdat, Moscova, 1960.

20. S k o b l o, A., T r e g u b o v a, I. A., E g o r o v, T., *Procese şi aparate pentru industria de prelucrare a ţiţeiului şi industria petrochimică*, Gostoptehizdat, Moscova, 1962.

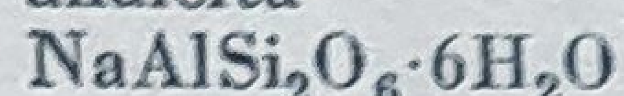
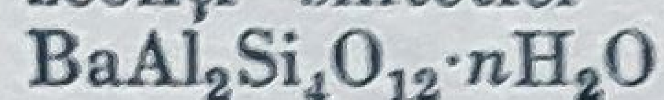
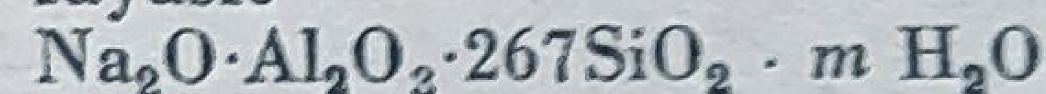
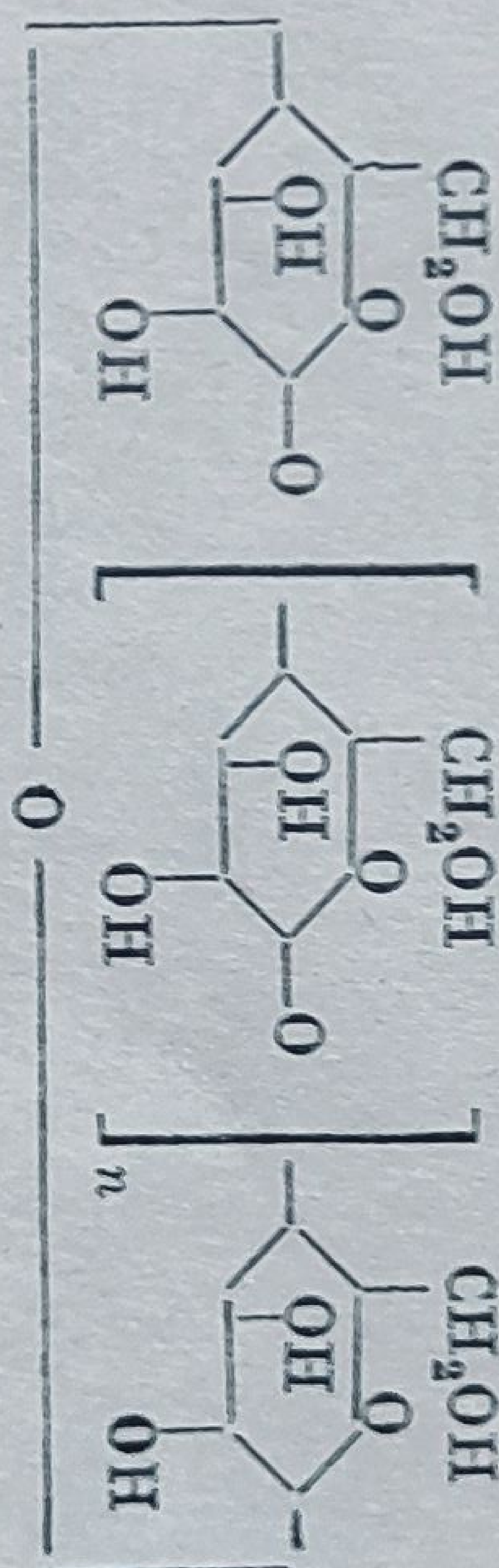
21. S m i t h, J., *Cinetica chimică în ingineria chimică*, McGraw-Hill, Londra, 1956.

22. W e i s s b e r g e r, A., *Tehnica chimiei organice. Metode fizice în chimia organică* vol. I...X, Interscience, New-York, 1951, 1961.

23. W i n n a c k e r, K., W e i n g a e r t n e r, E., *Tehnologia chimică organică*, vol., II, III, IV (traducere din limba germană)., Editura tehnică, Bucureşti, 1959,

TABLA DE MATERII

Nr. crt.	Componenta „suport“ x	Tipul geometric al golului cristalin
1	$H_2N—CO—NH_2$ prisme tetragonale $\rho = 1{,}323$ $a_0 = 5{,}661$ Å $b_0 = 4{,}712$ Å 2 molecule în celula elementară	„canale“ prisme hexagonale $\Phi \sim 4{,}9$ Å $a_0 = 8{,}230$ Å $c_0 = 11{,}005$ Å 6 molecule în celula elementară
2	$H_2N—CS—NH_2$ prisme ortorombice $a_0 = 5{,}50$ Å $b_0 = 7{,}68$ Å $c_0 = 8{,}57$ Å 4 molecule în celula elementară	canale Φ 5,8...6,8 Å Φ van der Waals $\sim 6{,}5$ Å prisme romboedrice $a_0 = 10{,}1$ Å $\alpha = 104{,}5°$ 6 molecule în celula elementară
3	$O_2N—C_6H_4—C_6H_4—NO_2$ 4,4′-dinitrodifenil	canale lungimea moleculei incluse între 10—17 Å
4	CH_3 · OH · $CH—CH_2—CH_2—COOH$ · CH_3 · 12 · CH_3 · 3 · HO acid dezoxiçolic (3, 12-dihidroxicolanic) combinaţii analoge formează şi acidul colic (3, 7, 12-trihidroxicolanic)	canale cu dimensiunile 25,8 × 13,5 × 7,23 Å
5	zeoliţi naturali sau sintetici chabazită $(Ca.\ Na_2)\ Al_2.Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	canale Φ 4,89...5,58 Å 50 cm^3 H_2O deslocuită din 100 cm^3 cristal
	gmelinită $(Na_2Ca)Al_2\cdot Si_4O_2\cdot 6H_2O$	idem
	analcită $NaAlSi_2O_6\cdot 6H_2O$	20 cm^3 H_2O deslocuiţi din 100 cm^3 cristal
	zeoliţi sintetici $BaAl_2Si_4O_{12}\cdot nH_2O$	
	mordenita bogată în Na	4...4,89 Å 35 cm^3 H_2O deslocuiţi din 100 cm^3 cristal
	mordenite bogate în Co şi B, preparate prin schimb cationic	3,8...4 Å

	acid dezoxicolic (3, 12-dihidroxicolanic) combinaţii analoge formează şi acidul colic (3, 7, 12-trihidroxicolanic)	
5	zeoliţi naturali sau sintetici	
	chabazită  $(Ca. Na_2) Al_2.Si_4O_{12}\cdot 6H_2O$	canale Φ 4,89...5,58 Å 50 cm^3 H_2O deslocuită din 100 cm^3 cristal
	gmelinită  $(Na_2Ca)Al_2\cdot Si_4O_2\cdot 6H_2O$	idem
	analcită  $NaAlSi_2O_6\cdot 6H_2O$	20 cm^3 H_2O deslocuiţi din 100 cm^3 cristal
	zeoliţi sintetici  $BaAl_2Si_4O_{12}\cdot nH_2O$	
	mordenita bogată în Na	4...4,89 Å 35 cm^3 H_2O deslocuiţi din 100 cm^3 cristal
	mordenite bogate în Co şi B, preparate prin schimb cationic	3,8...4 Å
	fayasit  $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 267SiO_2\cdot m\, H_2O$	
6	ciclodextrine 	canale $n = 6$ $\Phi = 6$ Å $n = 7$ $\Phi = 7{,}5$ Å $n = 8$ $\Phi = 9{,}10$ Å

Combinații de incluziune

I

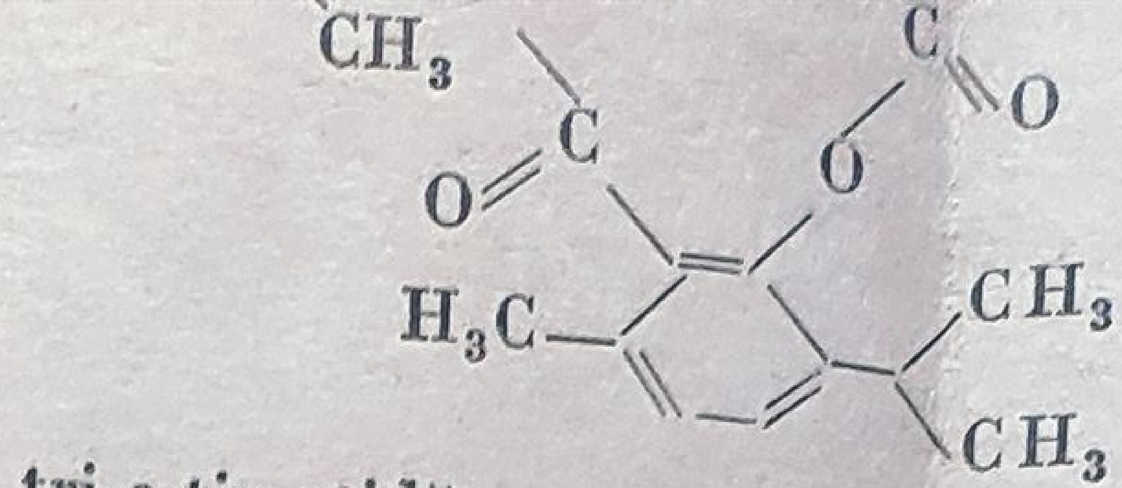
lin	Componenta „inclusă" y	Raport molar	
ară	hidrocarburi parafinice și izoparafinice cu secțiune transversală $\sim 3{,}8$—$4{,}2$ Å numărul de atomi de carbon în catena liniară minimum 6 combinații funcționale $C_nH_{2n+1}X$ $X = $—OH; —COOH; —COOR —$NH_2$; halogeni [10]	moli uree $= 0{,}651\ n + 1{,}5$ n = numărul de atomi de carbon În general pentru hidrocarburi: 0,8 moli uree/atom de carbon, de ex. C_8H_{18}, $7CO(NH_2)_2$, $C_{10}H_{22}$, $8{,}3CO(NH_2)_2$, $C_{16}H_{34}$, $12CO(NH_2)_2$ practic se utilizează 3,3 g uree/1 g hidrocarbură	ΔH ...
ă	hidrocarburi izoparafinice cu un anumit grad de ramificare și cicloparafine, de ex. trimetilpentan, ciclopentan, decalină; hidrocarburi aromatice, de ex.: metilnaftalină, tetraclorură de carbon	dat fiind diversitatea structurii hidrocarburilor nu s-a stabilit o relație generală greutate uree/greutate hidrocarburi $\sim$2,7...2,8 pentru compuși alifatici și naftene monociclice 2,5 pentru naftene biciclice; 2,2...2,3 pentru compuși cu nuclee condensate; raportul molar variază între 2,2 (pentru ciclopentan) și 1,1 (pentru pentametilheptadecan)	ΔH lu pe hi sp
—17 Å	difenili substituiți, de ex.: 4,4'—diacetoxi 4,4'—dimetoxi 4,4'—dihidroxi 4-hidroxi benzidină difenil	Între 3/1 și 5/1	Comb pir
	hidrocarburi: — parafinice — cicloparafinice — aromatice combinații funcționale: — acizi grași — esteri — cetone	acizi grași avînd pînă la 8 atomi de carbon leagă 4 moli acid dezoxicolic acid cu C_{14}—6 moli acid cu C_{15}—8 moli acizi superiori ... 8 moli	combi mai de ob solu graș și u pe de bina ca a piren unor
istal	hidrocarburi parafinice normale (CH_4, C_2H_6) sau separat: n-C_3H_4 + i-C_4H_{10} n-C_4H_{10} + i-C_4H_{10} n-C_7H_{16} + $C_6H_5 \cdot CH_3$ componenta cu catena liniară este inclusă		chabazi meaz trei d viteza carbu derivații incluș ai et
	idem		
cm³	NH_3, HCl [molecule polare (gazoase)]		
	idem		

³ cristal	hidrocarburi parafinice normale (CH_4, C_2H_6) sau separat : n-C_3H_8 + i-C_4H_{10} n-C_4H_{10} + i-C_4H_{10} n-C_7H_{16} + $C_6H_5 \cdot CH_3$ componenta cu catena liniară este inclusă	
	idem	
00 cm³	NH_3, HCl [molecule polare (gazoase)]	
	idem	
² cristal	CH_4, C_2H_6 cu viteze de incluziune mici N_2, O_2 Ar, N_2 Ar, N_2, O_2. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, n-C_5H_{12}, i-C_5H_{12}, n-C_6H_{14}, n-C_7H_{16}, n-C_8H_{18}. i-C_8H_{18}	
	hidrocarburi parafinice hidrocarburi aromatice : xilen, naftalină, antracen $C_nH_{2n+1}X$ X = —OH; —COOH; halogen	

Tabela 19

Observații
$\Delta H \sim -5...10$ kcal/mol. Se descompun la încălzire între 95°—125°C, deci sub punctul de topire al ureei (133°C)
$\Delta H \sim -3...4$ kcal/mol dimensiunile golurilor cristaline au fost calculate pe baza modelelor moleculare ale hidrocarburilor incluse și nu pe baza spectrelor ca în cazul ureei
Combinații stabile cu puncte de topire nete
combinații stabile cu puncte de topire mai ridicate decît ale componenților de observat existența unor complecși solubili cu hidrocarburi și acizi grași analogi pe care îi formează și ureea cu acizii grași pe de altă parte, existența unor combinații cu molecule de aceeași formă ca a acidului colic (crisen, benzopiren) pune în discuție existența unor goluri de tip canal
chabazita, gmelinita și analcita formează rețele stabile în toate cele trei dimensiuni în spațiu viteza de sorbție în zeoliți a hidrocarburilor este în general mică derivații funcționali ai metanului sînt incluși cu viteze mari, pe cînd cei ai etanului foarte încet

Nr. crt.	Componenta „suport" *x*
1	C_6H_5OH
2	$HO—C_6H_4—OH$ hidrochinonă (α și β)
3	Combinația lui Dianin
4	2-hidroxipentametil flavan (și alți flavani izomeri, precum și trimetilflavani)
5	tri-*o*-timotidă
6	$Ni(CN)_2NH_3$ monoaminocianură de nichel
7	aminocianuri duble de tipul: $Cu(NH_3)_2Ni(CN)_4$ $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4$ $ZnNi(CN)_4$
8	$Ni(CN)_2 \cdot CH_3NH_2$ monometilaminocianură de nichel
9	$Ni(SCN)_2$ (4-metilpiridină) sau în general Metal $(CH_3 \cdot C_5H_4N)X_2$ Metalul poate fi: Mn, Fe, Co, Ni, Ca, Zn, iar $x = Cl^-$, Br^-, SCN^-, $HCOO^-$, CN^-, NO_2^-

Observații	Nr.	Compus	
... cu acizii grași pe de altă parte, existența unor combinații cu molecule de aceeași formă ca a acidului colic (crisen, benzopiren) pune în discuție existența unor goluri de tip canal		 tri-*o*-timotidă	
	6	$Ni(CN)_2NH_3$ monoaminocianură de nichel	
chabazita, gmelinita și analcita formează rețele stabile în toate cele trei dimensiuni în spațiu viteza de sorbție în zeoliți a hidrocarburilor este în general mică derivații funcționali ai metanului sînt incluși cu viteze mari, pe cînd cei ai etanului foarte încet	7	aminocianuri duble de tipul: $Cu(NH_3)_2Ni(CN)_4$ $Cd(NH_3)_2Ni(CN)_4$ $ZnNi(CN)_4$	
	8	$Ni(CN)_2 \cdot CH_3NH_2$ monometilaminocianură de nichel	ce
	9	$Ni(SCN)_2$ (4-metilpiridină) sau în general Metal $(CH_3 \cdot C_5H_4N)X_2$ Metalul poate fi: Mn, Fe, Co, Ni, Ca, Zn, iar $x = Cl^-$, Br^-, SCN^-, $HCOO^-$, CN^-, NO_2^-	
	10	H_2O	ce
numărul de molecule pe celula elementară (de 24,8 Å) variază între 254 (H_2O), 149 (Ar) și 22(izooctan) Căldura de sorbție pentru diverse hidrocarburi, variază cu numărul de atomi de carbon	1	montmorilonit $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ halloysit. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	st Φ
$\Delta H \sim -12$ kcal/mol solubile în apă 0,02%...2% ciclodextrinele cu $n = 8$ nu dau combinații interstițiale	2	$[Zn(OH)_2Zn]^{++}$	st
	3	grafit	st
	1	$C_6H_5-SO_3K$	
	2	CCl_4	
	3	$(C_6H_5)_3Sb$	

Combinaţii de incluziune

II

	Tipul geometric al golului cristalin	Componenta „inclusă"y
	celule închise	HCl, Xe, CS_2, SO_2
	celulă închisă	C_2H_2, CO_2, SO_2, O_2, Ar, Kr, HCl, HBr, Br_2
	celule	unele hidrocarburi aromatice, alcooli, acizi graşi, esteri, derivaţi halogenaţi, de ex.: benzen, toluen, *o*-xilen, *m*-xilen, *p*-xilen, decalină, diizobutilenă, etanol, acetonă, acid formic, piperidină etc. argon, iod, CS_2
flavani vani)	celulă	molecule care se comportă ca baze Lewis slabe, eteri, cetone, amine, piridină, chinolină
H_3 CH_3	celule închise enantiomorfe	ciclohexan, benzen, butanol-2, *n*-hexan, cloroform, dibrometenă, CS_2, etanol, metanol, *m*-xilen, *p*-xilen
	celulă închisă	benzen, tiofen, piridină, anilină, furan, pirol dar nu homologii acestora
	celulă închisă	benzen
el	celulă (?)	benzen
ge- Cl^-,		hidrocarburi aromatice (benzen, *m*, *p*-xilen, cumen, metilnaftaline, naftalină, difenilantracen, fenantren
	celule cubice de 12 Å şi 17 Å	Ar, Kr, Xe, CH_4, Cl_2, CH_3Cl, $CHCl_3$, H_2S, N_2O *n*-butan, propan, etenă, acetilenă

	celulă închisă	benzen, tiofen, piridină, anilină, furan, pirol dar nu homologii acestora
	celulă închisă	benzen
	celulă (?)	benzen
ge- l⁻,		hidrocarburi aromatice (benzen, *m*, *p*-xilen, cumen, metilnaftaline, naftalină, difenilantracen, fenantren
	celule cubice de 12 Å şi 17 Å	Ar, Kr, Xe, CH_4, Cl_2, CH_3Cl, $CHCl_3$, H_2S, N_2O *n*-butan, propan, etenă, acetilenă
		III
	straturi $\Phi \sim 10$Å	hidrocarburi aromatice, combinaţii funcţionale : alcooli, glicoli ; baze organice : piperidină, codeină, brucină, 2,7-diaminofluoren
	straturi (?)	H_2O, CH_3OH, C_2H_5OH, glicerină, CH_3CN
	straturi	H_2O, H_2SO_4, K, Na
		IV
	?	C_6H_6, ciclopentan, ciclohexan, baze organice
	?	xilen
	?	ciclohexan

	Raport molar	Observaţii
	12/5 12/4 12/2	
	3/1	
? . , l ,	6/3 6/2 6/1 7/1	
e ,	1/1	
n, l,	2/1..1/1	tri-*o*-timotida a fost scindată (prin intermediul combinaţiilor de incluziune) în antipozi optici. De asemenea, cu ajutorul combinaţiilor interstiţiale cu tri-*o*-timotidă au fost scindate amestecrui racemice (exemplu : 2-brombutan)
n, a	1/1	
	1/1	
	1/1 (?)	
m, af- n		

Raport molar	Observaţii
12/5 12/4 12/2	
3/1	
6/3 6/2 6/1 7/1	
1/1	
2/1..1/1	tri-*o*-timotida a fost scindată (prin intermediul combinaţiilor de incluziune) în antipozi optici. De asemenea, cu ajutorul combinaţiilor interstiţiale cu tri-*o*-timotidă au fost scindate amestecrui racemice (exemplu : 2-brombutan)
1/1	
1/1	
1/1 (?)	

1/1	
1/1	
1/1 (?)	
~ 6/1 ~ 8/1 17/1	căldura de formare aproximativ 14—15 kcal /mol pentru presiunile de disociere vezi tabloul nr. 3
	capacitatea de includere a silicaților de acest tip este funcție și de cantitatea de apă existentă în golurile cristaline și de prezența cationilor (Na^{+}, Ca^{2+})
	În cazul componentelor nepolare grosimea moleculei determină penetrația intercristalină. nu s-au obținut rezultate interesante la separarea unui amestec benzen + ciclohexan

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ, BUCUREŞTI — [illegible]

Reac

Reacția	°C	P. at	ΔH kca
$CH_3OH \longrightarrow CH_2O + H_2$	600° 650°	1	+
$CH_3OH \xrightarrow{1/2O_2} CH_2O + H_2O$	550° 600°	1	−
$CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_3-CH=O + H_2$	300°	1	+
$CH_3-CH_2OH \xrightarrow{1/2O_2} CH_3-CHO + H_2O$	450°	3	
$CH_3-CH(OH)-CH_3 \longrightarrow CH_3-C(=O)-CH_3 + H_2$	380°	1	+
$CH_3-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{1/2O_2} CH_3-CO-CH_3 + H_2O$	650°	1	−
$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{1/2O_2} CH_3-CO-CH_2-CH_3 + H_2O$	350°	1	
$H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CHOH \longrightarrow H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C=O + H_2$	500°	1	
$H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CHOH \xrightarrow[(HNO_3)]{1/2O_2} H_2C\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle C=O + H_2O$ în fază lichidă	80°	1	

Reacții de dehidrogenare a alcoolilor

Date experimentale

	°C	P. at	ΔH reacție kcal/mol	vol aer / vol alcool	Catalizator	Randament, conversie	
	600° 650°	1	+ 20	—		randament 80%	G.
	550° 600°	1	— 38	2/1; 9/1	site Ag sau Cu V_2O_5	randament 85—90% conversie circa 65%	Reac Se ad CIOS
	300°	1	+ 15	—	CuO Cr_2O_3	randament circa 85% circa 33—50% conversie	Ind.
	450°	3		2/1; 1/41	Ag, Cu sau Cu Cr_2O_3	randament 85—95% circa 20—35% conversie	În ur din reac acet
	380°	1	+ 15	—	Cu; ZnO/ponce	randament 90% circa 98% conversie	Se int t. con
	650°	1	— 43	—	Cu, Al Ni	randament 80—85%	În un Ni –
	350°	1			Cu Zn (alamă) ZnO/ponce	randament 90%	B. B SSS
	500°	1			Zn O/ponce	randament 90%	Idem
H_2O	80°	1					Chem. cu H

olilor

Tabela 27

…izator	Randament, conversie	Observaţii. Referinţe
	randament 80%	G. Greco, Chem. Ing. Technik 12. (1959) p. 761.
sau Cu	randament 85—90% conversie circa 65%	Reactanţii se preîncălzesc separat la circa 400°C Se adaugă circa 10—12% H_2O CIOS 27/85 FIAT 978
	randament circa 85% circa 33—50% conversie	Ind. Eng. Chem. (1951) p. 1804
sau 3	randament 85—95% circa 20—35% conversie	În unele procedee se introduce numai circa 44% din cantitatea teoretică de oxigen. Gazele de reacţie conţin circa 1% H_2. Se formează circa 10% acetat de etil
ce	randament 90% circa 98% conversie	Se introduce H_2; BIOS 131 t. contact 1 s.
	randament 80—85%	În unele procedee se lucrează în fază lichidă cu Ni — Raney la circa 150°C
lamă) ce	randament 90%	B. Bolotoff şi colab., J. prikladnii himii SSSR. (1955) p. 515 FIAT 131
ce	randament 90%	Idem ca mai sus
		Chem. Eng. Sci. Suppl. (1954) p. 3781 Se lucrează cu HNO_3 5% concentraţie



Condițiil…

a derivaților ox…

Hidrocarbura	Sistem de fază	Caracteristici hidrodinamice	Promotor (catalizator)	Presiune (t)	Tempe… °…
CH_4	gazos (omogen)	dinamic turbulent Reynolds cca. 6 000	0,01—0,08% (vol.) NO la alimentare. Pereții reactorului : 80%SiO_2+ +20%Al_2O_3	1	~600…
CH_4 și CH_4 + omologi	gaz-solid	dinamic	circa 1% și O_3,L, BaO_2, Ag_2O	1	11…
CH_4	gazos (omogen)	dinamic	—	iniț. 50	
C_2H_6	gazos (omogen)	dinamic	—	50	
C_2H_6	gazos	static	—	100	
C_3H_8	gazos (omogen)	static	—	1	
C_3H_8	gaz-lichid	static	—	100	

Oxidarea hidrocarburilor parafinice C_1 —C_4

Condiţiile de lucru aplicate în principalele procedee de fabricaţie a derivaţilor oxigenaţi (nu sînt cuprinse procedeele de dehidrogenare „autotermă")

Presiune (t)	Temperatura °C	Timp de contact	Raport reactanţi	Distribuţia produşilor	Ra…
1	~600—620	0,7s.	vol. CH_4/vol. aer ~3—3,7	Concentraţia în gaze de reacţie (vol.%) 0,22 CH_2O; 1,8 CO_2, 7O_2, 2,7 CO, 19 CH_4, 3H_2O, 66 N_2, 7CH_3OH	circa (în CH…
1	110—120	vol. CH_4/vol. cataliz/oră: 8	$\frac{\text{hidrocarbură (vol.)}}{\text{aer (vol.)}}$ ~2—3	CH_2O CO_2	~25— în CH…
iniţ. 50	430	5—10s.	$\frac{\text{vol. } CH_4}{\text{vol. } O_2}$ = ~18—30	Metan convertit în CH_3OH: 51% în CH_2O: 4%	circa meta…
50	360	4—7s.	vol.C_2H_6/vol.O_2~30	Conversie procentuală calculată faţă de conţinutul în carbon al etanului: C_2H_5OH 62—47%; CH_3COOH: 1—2,9% CH_3CHO 6— 4%; CH_4 9—10% CH_3OH 0—2,5%; CO 9—11% CO_2 4—15%	
100	262	40 min.	vol.C_2H_8/vol.O_2~ 4	% C din etan convertit în: C_2H_5OH 22,6%; CH_2O 0,04% CH_3OH 10,5%; CH_3COOH 27% $CH_3CH{=}O$ 0,2%; HCOOH 0,8%	
1	373		vol. C_6H_8/vol. aer=1/3,6	% C din C_3H_8 convertit în: aldehide (totale): 20,5% alcooli 19,1% CH_3—$CHOHCH_3$ 1,3% CH_3—CO—CH_3 0,5% Acizi 4,3% CO 7,3% CO_2 21,3% C_3H_6 25,1%	
100	250	—	vol.C_3H_8/vol. aer=1/3,6	% carbon convertit în: aldehide totale: 13,7% alcooli normali 15,2% CH_3—CH(OH)CH_3 16,0% CH_3—CO—CH_3 7,9% Acizi 18,9% CO_2 20,6% CO 7,7% C_3H_6 0	

Oxidarea hidrocarburilor parafinice C_1 —C_4

Condițiile de lucru aplicate în principalele procedee de fabricație

a derivaților oxigenați (nu sînt cuprinse procedeele de dehidrogenare „autotermă“)

Presiune (t)	Temperatura °C	Timp de contact	Raport reactanți	Distribuția produșilor	Rand
1	~600—620	0,7s.	vol. CH_4/vol. aer ~ 3—3,7	Concentrația în gaze de reacție (vol.%) 0,22 CH_2O; 1,8 CO_2, 7O_2, 2,7 CO, 19 CH_4, 3H_2O, 66 N_2, 7CH_3OH	circa 3[illegible] (în CH_2O
1	110—120	vol. CH_4/ vol. cataliz/ oră: 8	$\frac{\text{hidrocarbură (vol.)}}{\text{aer (vol.)}}$ ~2—3	CH_2O CO_2	~25—[illegible] în CH_2[illegible]
iniț. 50	430	5—10s.	$\frac{\text{vol. } CH_4}{\text{vol. } O_2}$ = ~18—30	Metan convertit în CH_3OH: 51% în CH_2O: 4%	circa 6[illegible] metan[illegible]
50	360	4—7s.	vol.C_2H_6/vol.O_2~30	Conversie procentuală calculată față de conținutul în carbon al etanului: C_2H_5OH 62—47%; CH_3COOH: 1—2,9% CH_3CHO 6— 4%; CH_4 9—10% CH_3OH 0—2,5%; CO 9—11% CO_2 4—15%	
100	262	40 min.	vol.C_2H_8/vol.O_2~ 4	% C din etan convertit în: C_2H_5OH 22,6%; CH_2O 0,04% CH_3OH 10,5%; CH_3COOH 27% $CH_3CH{=}O$ 0,2%; HCOOH 0,8%	
1	373		vol. C_6H_8/vol. aer=1/3,6	% C din C_3H_8 convertit în: aldehide (totale): 20,5% alcooli 19,1% CH_3—$CHOHCH_3$ 1,3% CH_3—CO—CH_3 0,5% Acizi 4,3% CO 7,3% CO_2 21,3% C_3H_6 25,1%	
100	250	—	vol.C_3H_8/vol. aer=1/3,6	% carbon convertit în: aldehide totale: 13,7% alcooli normali 15,2% CH_3—CH(OH)CH_3 16,0% CH_3—CO—CH_3 7,9% Acizi 18,9% CO_2 20,6% CO 7,7% C_3H_6 0	

—C_4

lee de fabricație

drogenare „autotermă")

	Distribuția produșilor	Randament	Observații și referințe
—3,7	Concentrația în gaze de reacție (vol.%) 0,22 CH_2O; 1,8 CO_2, 7O_2, 2,7 CO, 19 CH_4, 3H_2O, 66 N_2, 7CH_3OH	circa 30% (în CH_2O)	Circa 80—90% din gazele reziduale se recirculă după absorbția CH_2O Conversie per trecere cca. 1% Conversie după recirculare circa 10% Fiat 1085 (1945) Patry Mouceaux Trans. Faraday Soc. 42 (1946) p. 341
2—3	CH_2O CO_2	~25—30% în CH_2O	Conversia 25—30% Fiat 1085—608
	Metan convertit în CH_3OH: 51% în CH_2O: 4%	circa 60% în metanol	M. Newitt, P. Szeqo, Pr. Roy. Soc. Londra A 147 (1934) p. 555 H. Boomer, N. Naldrat, Canad J. of Research 25 B (1947) p. 494
	Conversie procentuală calculată față de conținutul în carbon al etanului: C_2H_5OH 62—47%; CH_3COOH: 1—2,9% CH_3CHO 6— 4%; CH_4 9—10% CH_3OH 0—2,5%; CO 9—11% CO_2 4—15%		M. Newitt, loc. cit. J. Gray, J. Soc. Chem. Ind. (1953) p. 741 M. Deanesley Chem. Eng. Progr 47. (1951) p. 134
	% C din etan convertit în: C_2H_5OH 22,6%; CH_2O 0,04% CH_3OH 10,5%; CH_3COOH 27% $CH_3CH{=}O$ 0,2%; HCOOH 0,8%		M. Newitt, Congresul Mondial de petrol, (1933). p. 847 La 272°C și 5 minute timp de contact și 100 at conversia în CH_3OH crește la 42% L. Kooljman Rec. Trav. Ch. 66. 5. (1947) p. 191
/3,6	% C din C_3H_8 convertit în: aldehide (totale): 20,5% alcooli 19,1% $CH_3—CHOHCH_3$ 1,3% $CH_3—CO—CH_3$ 0,5% Acizi 4,3% CO 7,3% CO_2 21,3% C_3H_6 25,1%		M. Newitt, Schmidt J. Chem. Soc. (1937) p. 1665
1/3,6	% carbon convertit în: aldehide totale: 13,7% alcooli normali 15,2% $CH_3—CH(OH)CH_3$ 16,0% $CH_3—CO—CH_3$ 7,9% Acizi 18,9% CO_2 20,6% CO 7,7% C_3H_6 0		M. Newitt loc. cit.

C_3H_8	gaz-lichid	static	—	100
C_3H_8	gaz-lichid	dinamic	—	150
C_3H_8	gazos (omogen)	dinamic	$CH_3—CH = O$	1
C_3H_8	gazos (omogen)	dinamic	HBr (30% vol.)	1
n—C_4H_{10}	gazos (omogen)	dinamic	HBr (20% vol).	1
izo—C_4H_{10}	gazos (omogen)	dinamic	HBr (5% vol.)	1
gaze C_1—C_4	gaz-lichid-solid	dinamic	Pt/azbest sau fosfat de aluminiu + CuO	20

373		vol. C_6H_8/vol. aer=1/3,6	% C din C_3H_8 convertit în : aldehide (totale) : 20,5% alcooli 19,1% CH_3—$CHOHCH_3$ 1,3% CH_3—CO—CH_3 0,5% Acizi 4,3% CO 7,3% CO_2 21,3% C_3H_6 25,1%	
250	—	vol.C_3H_8/vol. aer=1/3,6	% carbon convertit în : aldehide totale : 13,7% alcooli normali 15,2% CH_3—CH(OH)CH_3 16,0% CH_3—CO—CH_3 7,9% Acizi 18,9% CO_2 20,6% CO 7,7% C_3H_6 0	
350	10s.	vol.C_3H_8/vol.O_2=11	Produsul de condensare conține : CH_3—CHO+CH_2O : 23% CH_3—CO—CH_3 7% CH_3OH 24% C_2H_5OH 20% $CH_3CHOH\ CH_3$ 18% CH_3COOH + HCOOH 7%	43% față
470	4—5s.	vol.C_3H_8/vol. O_2=9	$\frac{H_2O_2}{\text{peroxizi organici aldehide}} = 2/1$	
189	3s.	vol. C_3H_8/vol. O_2 = 1	% C_3H_8 convertiți în : CH_3—CO—CH_3 71,6% CH_3—CO—CH_2Br 2,9% CH_3—COOH 3,8% CH_3—CH_2—COOH 6,7% CH_2 =CH—CH_2Br 5,5% CH_2 = CH_2 5,7%	
183	4,9s.	vol. C_4H_{10}/ vol. O_2 = 1	% C_4H_{10} convertit în : CH_3—CO—CH_2CH_3 42,2% CH_3—COOH 26 % CH_3—CO—$COCH_3$ 9,6% Bromderivați 13 % CO + CO_2 14 %	
163	5,9s.	vol. *i* C_4H_{10}/vol. O_2 = 1	% moli *i* C_4H_{10} convertit în : $(CH_3)_3COOH$ 69 % $(CH_3)_3C$—O—O—$C(CH_3)_3$ 6 %	conversie randamen $(CH_3)_3CO$
460	11s.	$\frac{\text{vol.hidrocarb.}C_1—C_4}{\text{vol. art}}$ =10	Condensat cu compoziția : CH_3—CHO 5—6 % CH_3—OH 34—36% CH_2O 20—39%	—

373		vol. C_6H_8/vol. aer=1/3,6	% C din C_3H_8 convertit în : aldehide (totale) : 20,5% alcooli 19,1% CH_3—$CHOHCH_3$ 1,3% CH_3—CO—CH_3 0,5% Acizi 4,3% CO 7,3% CO_2 21,3% C_3H_6 25,1%	
250	—	vol.C_3H_8/vol. aer=1/3,6	% carbon convertit în : aldehide totale : 13,7% alcooli normali 15,2% CH_3—CH(OH)CH_3 16,0% CH_3—CO—CH_3 7,9% Acizi 18,9% CO_2 20,6% CO 7,7% C_3H_6 0	
350	10s.	vol.C_3H_8/vol.O_2=11	Produsul de condensare conține : CH_3—CHO+CH_2O : 23% CH_3—CO—CH_3 7% CH_3OH 24% C_2H_5OH 20% CH_3CHOH CH_3 18% CH_3COOH + HCOOH 7%	43% față
470	4—5s.	vol.C_3H_8/vol. O_2=9	$\frac{H_2O_2}{\text{peroxizi organici aldehide}}$ = 2/1	
189	3s.	vol. C_3H_8/vol. O_2 = 1	% C_3H_8 convertiți în : CH_3—CO—CH_3 71,6% CH_3—CO—CH_2Br 2,9% CH_3—COOH 3,8% CH_3—CH_2—COOH 6,7% CH_2 =CH—CH_2Br 5,5% CH_2 = CH_2 5,7%	
183	4,9s.	vol. C_4H_{10}/ vol. O_2 = 1	% C_4H_{10} convertit în : CH_3—CO—CH_2CH_3 42,2% CH_3—COOH 26 % CH_3—CO—$COCH_3$ 9,6% Bromderivați 13 % CO + CO_2 14 %	
163	5,9s.	vol. *i* C_4H_{10}/vol. O_2 = 1	% moli *i* C_4H_{10} convertit în : $(CH_3)_3COOH$ 69 % $(CH_3)_3C$—O—O—$C(CH_3)_3$ 6 %	conversie randame $(CH_3)_3CO$
460	11s.	$\frac{\text{vol.hidrocarb.} C_1—C_4}{\text{vol. art}}$ =10	Condensat cu compoziția : CH_3—CHO 5—6 % CH_3—OH 34—36% CH_2O 20—39%	—

7,3% 21,3% 25,1%		
n convertit în : totale : 13,7% ormali 15,2% $H(OH)CH_3$ 16,0% $—CH_3$ 7,9% 18,9% 20,6% 7,7% 0		M. Newitt loc. cit.
de condensare conține : $HO+CH_2O$: 23% $—CH_3$ 7% 24% 20% $H\ CH_3$ 18% $H + HCOOH$ 7%	43% față de oxigen	Wiezevich Fridrich, Ind. Eng. Ch. (1934) p. 267 Conversia 53%
O_2 / organici hide = 2/1		P. Kooijman, loc. cit. C. Satterfield, Ind. Eng. Ch. 4. (1954) p. 998 F. Rust, W. Vaughan, Ind. Eng. Chem. (1949) p. 2595
convertiți în : $—CH_3$ 71,6% $—CH_2Br$ 2,9% OH 3,8% $_2—COOH$ 6,7% $H—CH_2Br$ 5,5% H_2 5,7%		F. Rust, W. Vaughan, loc citat, Powers Oil and Gaz J. 54, (1955) p. 74
convertit în : $—CH_2CH$ 42,2% OH 26 % $—COCH_3$ 9,6% vați 13 % $_2$ 14 %		ibidem
i C_4H_{10} convertit în : OH 69 % $-O-O—C(CH_3)_3$ 6 %	conversie 88% randament în $(CH_3)_3COOH$:75%	ibidem
t cu compoziția : O 5—6 % I 34—36% 20—39%	—	La 50 at. CH_2O este produsul principal Brevete citate în F. Goldstein loc. cit. (1958) p. 59



Condiț

Hidrocarbura	Sistem de faze	Modul de operare (din punct de vedere hidrodinamic)	Catalizatori, Promotori	Agent
C_6H_6	gaz-lichid	dinamic continuu	ciclohexan olefine, parafine, eteri conc. ~ 0,5—1%	vol. / vol. C
C_6H_6	gaz-solid (cataliză eterogenă)	dinamic continuu	$\frac{V_2O_5}{Al_2O_3}$ sau $\frac{W_2O_5}{MoO_3}$	vol, / vol.C
$C_6H_5—CH_3$	gaz-solid (cataliză eterogenă)	dinamic continuu	V_2O_5 (vanadat de staniu) (Mo_2O_3)	vol / vol.C
$C_6H_5—CH_3$	gaz-lichid-solid (cataliză eterogenă)	static	Fe_2O_3 (naftenat de cobalt)	
$C_6H_5—C_2H_5$	gaz-lichid	static	naftenați metalici	
CH_3 CH_3	gaz-solid (cataliză eterogenă)	dinamic cataliz. în strat fix sau fluidizat	$\frac{V_2O_5}{Al_2O_3}$ (V_2O_5 topit)	vol
CH_3 CH_3	gaz-lichid	dinamic (cu referire la aer) discontinuu	săruri solubile de cobalt (naftenați, oleați),	
CH_3 CH_3	gaz-lichid	dinamic (cu referire la aer) discontinuu	săruri solubile de cobalt sau de mangan	
CH_3			săruri de mangan	

Condiții de lucru aplicate în unele procedee industriale de oxidare a hidrocarburilor

...otori	Agent de oxidare și raport de reactanți	Presiunea at	Temperatura, °C	Timp contact sau viteză volumară	
..., ...onc.	$\frac{\text{vol. aer}}{\text{vol. } C_6H_6}$ = circa 1,2—1,5	50—70	400—450	20—30 s	C_6H_5OH, C_6H... terfenili, alți ...
	$\frac{\text{vol. aer}}{\text{vol. } C_6H_6}$ = circa 25—100	1	350—450 450 550	1—3 s	$CH-CO$ ‖ $CH-CO$ >O ... anhidridă mal...
...staniu)	$\frac{\text{vol. aer}}{\text{vol. } C_6H_5CH_3}$ circa 40—120	1	420—450 290	0,2—0,7 s	$C_6H_5-CH=$ ... $CH-CO$ ‖ $CH-CO$ >O ...
...alt)	oxigen	50—60	235—305	—	C_6H_5CHO, C_6... + alți produ...
...ci	aer	4—5	115—120	—	C_6H_5-CH-C... (OOH) C_6H_5-CO-C...
	$\frac{\text{vol. aer}}{\text{vol. hidrocarb.}}$ ~ 25	1	425	0,01—0,1 s	C_6H_4<CO, CO>...
...cobalt ...i),	aer	5	120—130	10—200 h pt.I.	I. CH_3-C_6H... met... II. CH_3-C_6H... secundar CH ‖ CH...
...cobalt ...	aer	14	130—140	10—20 h pt.I.	I. $CH_3-C_6H_4$... para... II. CH_3-C_6H... para... C_6H_4<COOC..., COOH... monoeste...
...d	aer	15—30	200	—	C_6H_4<COOH, COOH...

…xidare a hidrocarburilor aromatice

…ntact sau …volumară	Produși de reacție	% conversie randament	Observații Referințe
s	C_6H_5OH, $C_6H_5—C_6H_5$ terfenili, alți produși oxigenați, H_2O	în fenol conversie 4—5% randament circa 30—50%	W. Denton, H. Doberty… ble, Ing. Eng. Chem (1950), … obținute în instalații pilot; v. … gang Edit. Schuslberger, … Rezultatele sînt funcție de … suprafață/volum al reactoarelo…
	$(CH—CO)_2O$ (CH = CH), benzochinonă CO, CO_2 anhidridă maleică H_2O gudroane	conversie 40—50% randament 60—80% anhidridă maleică	J. Iwinski, T. Czarn… Chem. 38. (1959); p.621 N. Pellegrin, Rev. Inst. F… 457 (1956); Chem, News (1960) p. 40 rezult…
s	$C_6H_5—CH=O$, C_6H_5COOH, $(CH—CO)_2O$ (CH = CH), CO_2 etc.	conversie circa 50% acid benzoic	În funcție de condițiile de lu… randamente de 50% în acid benz… în anhidridă maleică. P. Groggins, MC. Graw Hil…
—	C_6H_5CHO, $C_6H_5—COOH$ + alți produși	—	Iukelson, Tehnologia sin… de bază Ed. Tehnică, 1960 În prezență de naftenat de co… poate lucra la 140°C și 2—3 at…
—	$C_6H_5—CH(OOH)—CH_3$; $C_6H_5—CH(OH)—CH_3$ $C_6H_5—CO—CH_3$, $C_6H_5—COOH$	conversie 60% randament în acetofenonă 86%	După unele date, procedeul e… dustrial pentru fabricarea s… deshidratarea fenil-metil-carbi… 1053; v, și Sully, Trans. … 42, (1960) p. 260
…,1 s	$C_6H_4(CO)_2O$	conversie în anhidridă ftalică 42—62% și circa 10% anhidridă maleică	W. Nekrasov, I. Șuil… Akad. Nauk (1954); p. 843 K. Callabiaru, Chem. … (1946) p. 116 E. Levine Chem. Eng. … (1947); p. 168 GulatiBhatta Chary… Industry (1954) p. 1425
…0 h pt.I.	I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ + pr. sec. meta II. $CH_3—C_6H_4—COOCH_3 \xrightarrow[140°C]{O_2} C_6H_4(COOH)_2$ 20 ore acid isoftalic secundar $(CH—CO)_2O$ (CH = CH)		Lum. Carlston, Ind. E… (1952); p. 1595 R. Birthler, Chem. Techn. … și K. Tișkovski, Himiceskaia Promîșlennosti 3, … În alte procedee se indică conver… în anhidridă maleică
…) h pt.I.	I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ para II. $CH_3—C_6H_4$ $COOCH_3$ para $\xrightarrow[120°]{3O_2}$ $C_6H_4(COOCH_3)(COOH)$ monoester metilic al ac. tereftalic	conversie 20—40% randament 92—96 acid tereftalic	W. Scherwood, Petrol… 155 (1958); Ca și procedeul de mai sus, ox… în două etape xilen→acid toluic … al acidului toluic → ester metil… tereftalic
—	$C_6H_4(COOH)_2$ + $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ acid tereftalic acid para toluic	circa 20% conversie în acid tereftalic	W. Scherwood, *loc. cit.* T… *loc. cit.*
—	După hidroliză alcalică: $C_6H_4(COOH)_2$		W. Scherwood, *loc. cit.* Un procedeu analog cu sulfat de … fi operat în sistem continuu … randamente de circa 95%

Produși de reacție	% conversie randament	Observații Referințe
$C_6H_5—C_6H_5$ alți produși oxigenați, H_2O	în fenol conversie 4—5% randament circa 30—50%	W. Denton, H. Doberty, R. Krieble, Ing. Eng. Chem (1950), p. 5777. Date obținute în instalații pilot; v. și F. Hausgang Edit. Schuslberger, Zürich (1955). Rezultatele sînt funcție de raportul de suprafață/volum al reactoarelor
>O, benzochinonă CO, CO_2 maleică H_2O gudroane	conversie 40—50% randament 60—80% anhidridă maleică	J. Iwinski, T. Czarnota, Przem Chem. 38. (1959); p.621 N. Pellegrin, Rev. Inst. Fr. du Pétrole, 457 (1956); Chem, News (1960) p. 40 rezultate industriale
= O, C_6H_5COOH >O, CO_2 etc.	conversie circa 50% acid benzoic	În funcție de condițiile de lucru se indică randamente de 50% în acid benzoic și 7—11% în anhidridă maleică. P. Groggins, MC. Graw Hill (1958) p. 537
, $C_6H_5—COOH$ ...oduși	—	Iukelson, Tehnologia sintezei organice de bază Ed. Tehnică, 1960 În prezență de naftenat de cobalt solubil se poate lucra la 140°C și 2—3 at
...—CH_3; $C_6H_5—CH(OH)—CH_3$ ...OH ...—CH_3, $C_6H_5—COOH$	conversie 60% randament în acetofenonă 86%	După unele date, procedeul este aplicat industrial pentru fabricarea stirenului (prin deshidratarea fenil-metil-carbinolului) BIOS, 1053; v. și Sully, Trans. Faraday Soc. 42, (1960) p. 260
...>O	conversie în anhidridă ftalică 42—62% și circa 10% anhidridă maleică	W. Nekrasov, I. Șuikin, Doklady Akad. Nauk (1954); p. 843 K. Callabiaru, Chem. Eng. (1946) p. 116 E. Levine Chem. Eng. Progr. 43. (1947); p. 168 Gulati Bhatta Charya, Chemistry Industry (1954) p. 1425
$C_6H_4—COOH$ + pr. sec. meta $C_6H_4—COOCH_3 \xrightarrow[140°C]{O_2} C_6H_4(COOH)_2$ 20 ore acid isoftalic; $CH—CO$ ‖ $CH—CO$ >O		Lum. Carlston, Ind. Eng. Chem. 44 (1952); p. 1595 R. Birthler, Chem. Techn. (1956); p. 265 și K. Tișkovski, Himiceskaia Promîșlennosti 3, (1959) p. 21 În alte procedee se indică conversii de 40—50% în anhidridă maleică
$C_6H_4—COOH$ para C_6H_4 $COOCH_3 \xrightarrow[120°]{3O_2}$ para ...$OOCH_3$ ...OOH ...oester metilic al ac. tereftalic	conversie 20—40% randament 92—96 acid tereftalic	W. Scherwood, Petroleum Refiner 155 (1958); Ca și procedeul de mai sus, oxidarea are loc în două etape xilen→acid toluic esterul metilic al acidului toluic → ester metilic al acidului tereftalic
...OOH ...OOH + $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ ...talic acid para toluic	circa 20% conversie în acid tereftalic	W. Scherwood, *loc. cit.* Tișkowski *loc. cit.*
...roliză alcalică: ...OOH ...OOH ...talic		W. Scherwood, *loc. cit.* Un procedeu analog cu sulfat de amoniu poate fi operat în sistem continuu și duce la randamente de circa 95%
$C_6H_4—COOH$ ac. para toluic ... COOH ...	randament ...95%	W. Scherwood, *loc. cit.* Procedeul se poate aplica numai asupra esteru-

CH_3	gaz-lichid	dinamic (cu referire la aer) discontinuu	săruri solubile de cobalt (naftenați, oleați),	
CH_3 CH_3	gaz-lichid	dinamic (cu referire la aer) discontinuu	săruri solubile de cobalt sau de mangan	
CH_3 CH_3	gaz-lichid	”	săruri de mangan circa 1,1% + (NH_4) Br circa 1%	
CH_3 CH_3	lichid	static	—	6 mo 2,4 m
CH_3 CH_3	gaz-lichid	static	—	HN HN
CH_3—CH—CH_3 CH_3—CH—CH_3	I. lichid II. gaz-lichid	— —	— —	
	gaz-solid (cataliză eterogenă)	dinamic continuu	V_2O_5/Al_2O_3 sau $V_2O_5/SiO_2 + K_2SO_4$	a naf 5— re

					secu...
...bile de cobalt ...mangan	aer	14	130—140	10—20 h pt.I.	I. C... II. C... C_6H...
...mangan ...% ...Br circa 1%	aer	15—30	200	—	C_6H... acio...
—	$\frac{6 \text{ at g S}}{\text{mol xilen}}$ $\frac{2{,}4 \text{ moli} NH_3}{\text{mol xilen}}$ H_2O	17—42	315—360	—	Du... C_6H... aci...
—	HNO_3 conc. 25—40% $\frac{HNO_3\ (100\%)}{\text{xilen}} \sim 2{,}4$	20	200—230		I. II.
— —	HNO_3 aer	— —	— —	— —	C_6... aci...
...O_3 sau ...$_2 + K_2SO_4$	$\frac{\text{aer (g)}}{\text{naftalină (g)}} \sim 30—40$ 5—8 ori cantitatea teoretică de oxigen	1	350—380	cu catali[illegible]. în strat fix 0,3[illegible],8 s cu V_2O_5/A[illegible]O_3 4—5 s şi cu V_2[illegible]$_5/SiO_2$ cu cataliz. [illegible]irca. 19 s indiferent de suport	C_6...

Industry (

0	10—200 h pt.I.	I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ + pr. sec. meta II. $CH_3—C_6H_4—COOCH_3 \xrightarrow[140°C]{O_2} C_6H_4(COOH)_2$ 20 ore acid isoftalic secundar $CH—CO$ ‖ $CH—CO$ >O		Lum. Ca (1952); p. R. Birth şi K. Tiş Himiceskaia În alte proced în anhidrid
0	10—20 h pt.I.	I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ para II. $CH_3—C_6H_4$ $COOCH_3 \xrightarrow[120°]{3O_2}$ para $C_6H_4(COOCH_3)(COOH)$ monoester metilic al ac. tereftalic	conversie 20—40% randament 92—96 acid tereftalic	W. Sche 155 (1958); Ca şi procede în două etap al acidului t tereftalic
	—	$C_6H_4(COOH)_2$ + $C_6H_4(CH_3)(COOH)$ acid tereftalic acid para toluic	circa 20% conversie în acid tereftalic	W. Scher *loc. cit.*
	—	După hidroliză alcalică: $C_6H_4(COOH)_2$ acid tereftalic		W. Scher Un procedeu a fi operat în randamente
		I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ac. para toluic II. $CH_3—C_6H_4$ $COOH \rightarrow C_6H_6(COOH)_2$ acid tereftalic	randament I ~85% randament II 98%	W. Scher Procedeul se po lui toluic (II în procedeul
	— —	$C_6H_4(COOH)_2$ acid tereftalic	—	I. I. C. L. Pa II. Pat. Franc
	cu cataliz. în strat fix 0,3—0,8 s cu V_2O_5/Al_2O_3 4—5 s şi cu V_2O_5/SiO_2 cu cataliz. în stare fluidiz. circa 19 s indiferent de suport	$C_6H_4(CO)_2O$	conversie în produşi de oxidare 99% randament în anhidridă 85—90%	Hunter P. R. 4 tom 22; FIA Hathoway 64. (1949) p.

				Industry
130	10—200 h pt.I.	I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ + pr. sec. meta II. $CH_3—C_6H_4—COOCH_3 \xrightarrow[140°C]{O_2} C_6H_4(COOH)_2$ 20 ore acid isoftalic secundar $\begin{matrix} CH—CO \\ \Vert \\ CH—CO \end{matrix} \rangle O$		L u m. C[illegible] (1952); p. R. B i r t h[illegible] şi K. T i ş[illegible] Himiceskaia[illegible] În alte proc[illegible] în anhidri[illegible]
40	10—20 h pt.I.	I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ para II. $CH_3—C_6H_4\ COOCH_3 \xrightarrow[120°]{3O_2}$ para $C_6H_4 \langle \begin{matrix} COOCH_3 \\ COOH \end{matrix}$ monoester metilic al ac. tereftalic	conversie 20—40% randament 92—96 acid tereftalic	W. S c h[illegible] 155 (1958) Ca şi proce[illegible] în două eta[illegible] al acidului tereftalic
	—	$C_6H_4 \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$ acid tereftalic acid para toluic	circa 20% conversie în acid tereftalic	W. S c h e[illegible] *loc. cit.*
0	—	După hidroliză alcalică: $C_6H_4 \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ acid tereftalic		W. S c h e[illegible] Un procedeu fi operat [illegible] randamente
0		I. $CH_3—C_6H_4—COOH$ac. para toluic II. $CH_3—C_6H_4\ COOH \rightarrow C_6H_6 \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ acid tereftalic	randament I ~85% randament II 98%	W. S c h e[illegible] Procedeul se p[illegible] lui toluic ([illegible] în procedeul
	— —	$C_6H_4 \langle \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ acid tereftalic	—	I. I. C. L. F[illegible] II. Pat. Fra[illegible]
)	cu cataliz. în strat fix 0,3—0,8 s cu V_2O_5/[illegible] O_3 4—5 s şi cu V_2O_5/SiO_2 cu cataliz. în stare fluidiz. circa 19 s indiferent de suport	$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \rangle O$	conversie în produşi de oxidare 99% randament în anhidridă 85—90%	Hunter P. R. [illegible] tom 22; FI[illegible] H a t h o w a[illegible] 64. (1949) p[illegible]

	—62% şi circa 10% anhidridă maleică	(1946) p. 118 E. Levine Chem. Eng. Progr. 43, (1947); p. 168 Gulati Bhatta Charya, Chemistry Industry (1954) p. 1425
r. sec. $O_2 \rightarrow$ C_6H_4 $\langle$ COOH, COOH 40°C ore acid isoftalic		Lum. Carlston, Ind. Eng. Chem. 44 (1952); p. 1595 R. Birthler, Chem. Techn. (1956); p. 265 şi K. Tişkovski, Himiceskaia Promîşlennosti 3, (1959) p. 21 În alte procedee se indică conversii de 40—50% în anhidridă maleică
$_2 \rightarrow$ 0° c. tereftalic	conversie 20—40% randament 92—96 acid tereftalic	W. Scherwood, Petroleum Refiner 155 (1958); Ca şi procedeul de mai sus, oxidarea are loc în două etape xilen → acid toluic esterul metilic al acidului toluic → ester metilic al acidului tereftalic
OH ic	circa 20% conversie în acid tereftalic	W. Scherwood, *loc. cit.* Tişkowski *loc. cit.*
		W. Scherwood, *loc. cit.* Un procedeu analog cu sulfat de amoniu poate fi operat în sistem continuu şi duce la randamente de circa 95%
ra toluic $_6$ $\langle$ COOH, COOH acid tereftalic	randament I~85% randament II 98%	W. Scherwood, *loc. cit.* Procedeul se poate aplica numai asupra esterului toluic (II) obţinut prin oxidarea cu aer în procedeul precedent
	—	I. I. C. L. Pat. Belgian 5361999 II. Pat. Francez 692.428
	conversie în produşi de oxidare 99% randament în anhidridă 85—90%	Hunter P. R. 477 18; BIOS 1124 BIOS 1597, tom 22; FIAT 875 Hathoway, Mjuck; Chem. Ind. 64, (1949) p. 581